

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
- PHYSIQUE -

Première Thèse

**Recherches sur la sorption du sodium
par les carbones**

Deuxième Thèse

Méthodes modernes d'analyse enthalpique

présentées

à la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André MÉTROT

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à l'E. N. S. I. C.

Soutenues le Décembre 1969, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président : M. J. AUBRY,

Examineurs : MM. X. DUVAL,
 A. HÉROLD,

Invité : M. G. HOYNANT

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
- PHYSIQUE -

Première Thèse

**Recherches sur la sorption du sodium
par les carbones**

Deuxième Thèse

Méthodes modernes d'analyse enthalpique

présentées

à la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André MÉTROT

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à l'E. N. S. I. C.

Soutenues le Décembre 1969, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président : **M. J. AUBRY,**

Examineurs : **MM. X. DUVAL,**

A. HÉROLD,

Invité : **M. G. HOYNANT**

1969

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
- PHYSIQUE -

Deuxième Thèse

Recherches sur la sorption du sodium par les carbonates

Deuxième Thèse

Méthodes modernes d'analyse enthalpique

présentées

à la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André MÉTROT

Ingénieur des Sciences
Licencié en
Mathématiques
M. S. I. C.



Soutenues le Décembre 1969, devant la Commission d'examen

Avant

Président : M. J. AUBRY

Examinateurs : MM. X. DUVAL

A. HÉROLD

Invité : M. G. HOYANT

1969

ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE -
DE MALLEMAN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER
CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEU

Professeurs

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Indus.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel & Intégral
HILLY	Géologie		

* Professeur titulaire à titre personnel

MM. LE GOFF	Génie Chimique	LEVISALLES	Chimie Organique
SUMNER	Physique Expérim.	FELDEN	Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* GOSSE	Mécanique Physique
HEROLD	Chimie Min. Indus.	* DAVOINE	Physique (ENSMIM)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	HORN	Physique (1 ^o Cycle)
MALAPRADE	Chimie	* ROCCI	Géologie
* MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N....	Chimie Biologique
N....	Mécanique Appliquée
N....	Analyse Supérieure
N....	Méthodes Mathématiques de la Physique
N....	Mécanique Rationnelle

Professeurs Sans Chaire

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
MM GUDEFIN	Physique	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique P.C. Epinal
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
AUROUZE	Géologie	MAINARD	Physique M.P.
DEVIOT	Physique du Solide	MARTIN	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	PAUMIER	Mécanique Expérimentale
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.	PROTAS	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie		
JURAIN	Géologie C.B.G.		

Maîtres de Conférences

MM. JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	GERL	Physique (ENSEM)
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)	ROQUES	Chimie Minérale
VILLERMAUX	Génie Chimique	FERRIER	Mathématiques
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
PAIR	Mathématiques Appliquées	N....	Mécanique des fluides (ISIN)
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	N....	Mathématiques
DURAND	Physique	N....	Mathématiques P.C.
GRANGE	Physique (ISIN)	N....	Mathématiques C.B.C.
			Physiologie Animale

DEPAIX	Probabilités et	N...	Mathématiques M.P.
	statistiques	N...	Chimie Organique
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N...	Chimie (ENSIC)
CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)	N...	Mathématiques
HUSSON	Physique (ENSEM)		
WETSSLINGER	Physique		

Chargés d'Enseignements

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN -
NOVERRAZ - OVAERT - RUYER - WEBER

A mon Maître, Monsieur le Professeur Albert HEROLD

Hommage respectueux et reconnaissant

A la Mémoire de ma Mère

A mon Père

A ma Femme

A Pierre et Eric

AVANT — PROPOS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur A. HEROLD au laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.

Que mon maître veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt bienveillant et la confiance qu'il ne cessa de me témoigner : ses conseils, et le réconfort qu'il m'a souvent apporté, m'ont toujours été très précieux en face des difficultés.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur J. AUBRY, doyen de la Faculté des Sciences de Nancy, de me faire l'honneur, malgré les lourdes obligations de sa charge, de présider mon jury et de me proposer le sujet de ma seconde thèse.

Je remercie de même vivement Monsieur le Professeur X. DUVAL d'avoir accepté d'examiner ce travail qui touche, par divers aspects, ses propres recherches, et de participer à mon jury.

Mes remerciements s'adressent enfin à Monsieur G. HOYNANT, directeur de la Société des Electrodes et Réfractaires "Savoie" qui a bien voulu se déplacer pour participer à mon jury : Monsieur G. HOYNANT est à l'origine de ce travail dont il proposa le sujet.

Ces recherches ont pu être entreprises grâce à

l'appui matériel de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Je tiens à remercier ici tout particulièrement Monsieur C. LONG, alors Directeur des Services centraux de Recherche de la Société, qui m'a toujours manifesté un intérêt bienveillant.

Je ne saurais oublier ici mes camarades de travail : l'esprit d'entr'aide amicale qui régnait parmi nous a grandement facilité mes débuts au laboratoire.

Je remercie enfin pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée les collaborateurs techniques du laboratoire, le personnel des Ateliers de l'E.N.S.I.C., et le secrétariat du laboratoire de Physique de l'Etat Métallique, à l'E.N.S.M.I.M., qui a participé à l'impression de ce mémoire.

Table des Matières

1 - Introduction

	Pages
1.1 - Exposé du problème	1
1.2 - Revue bibliographique	4

2 - Mise au point théorique

2.1 - Classification et définition des carbones	12
2.2 - Facteurs déterminant les équilibres de sorption	
2.2.1 - Eléments étrangers accompagnant le sodium	14
2.2.2 - Variance des équilibres	16
2.3 - Adsorption et insertion	21

3 - Méthodes expérimentales

3.1 - Sodium utilisé	25
3.2 - Etude thermogravimétrique des équilibres de sorption	26
3.3 - Etude radiocristallographique	27
3.4 - Dosage alcalimétrique du sodium	29
3.5 - Essais exploratoires	
3.5.1 - Dosage du sodium "réactif" dans un produit	30
3.5.2 - Analyse enthalpique	33
3.5.3 - Comportement des carbones agglomérés	37

4 - Appareillage

	Pages
4.1 - Problèmes technologiques posés par le sodium à température élevée	39
4.2 - Thermobalance à reflux de sodium	
4.2.1 - Principe	40
4.2.2 - Description	42
4.2.3 - Mode opératoire	46
4.2.4 - Annexe 1 : Etude théorique du procédé d'ébullition sous reflux	48
4.2.5 - Annexe 2 : Calculs d'erreurs	53
4.3 - Tube statique de préparation	
4.3.1 - Principe	63
4.3.2 - Description	64
4.3.3 - Mode opératoire	65

5 - Sorption du sodium par les carbones durs

5.1 - Echantillons	69
5.2 - Observations générales	69
5.3 - Examen radiocristallographique	71
5.4 - Etude thermogravimétrique	73
5.5 - Interprétation B.E.T. des isothermes	75
5.6 - Discussion : caractères particuliers des couches de sodium adsorbé	79
5.7 - Application : évolution avec l'HTT de la texture des coques durs	83
5.8 - Le coke d'anthracite	85
5.9 - Annexe : calculs B.E.T.	89

6 - Sorption du sodium par les carbones tendres

	Pages
6.1 - Echantillons	93
6.2 - Observations générales	93
6.3 - Etude thermogravimétrique	93
6.4 - Etude radiocristallographique	
6.4.1 - Examen qualitatif des diffractogrammes	95
6.4.2 - Calcul des réflexions 001 théoriques d'un composé modèle	98
6.4.3 - Indexation des diffractogrammes	103
6.5 - Rétention superficielle du sodium	104
6.6 - Discussion : Influence de l'HTT sur l'insertion du sodium	104

7 - Sorption du sodium par le graphite

7.1 - Echantillons	109
7.2 - Observations générales	109
7.3 - Action de l'hydrogène	111
7.4 - Discussion	113
7.5 - Adsorption et condensation capillaire	114

8 - Conclusion

117

1. INTRODUCTION

1.1 - Exposé du problème

Le sodium pose dans l'industrie divers problèmes de corrosion.

Les matériaux carbonés eux-mêmes s'altèrent, voire se désagrègent au contact de l'alcalin dès quelques centaines de degrés.

Pourtant l'analyse chimique montre qu'aucune combinaison stable du sodium et du carbone ne prend naissance dans ces conditions : le carbure Na_2C_2 n'apparaît qu'au-delà de 1000°C .

Il paraît dès lors logique d'envisager l'éventualité de réactions d'INSERTION.

On sait que les métaux alcalins lourds, potassium, rubidium et césium forment avec le graphite des composés d'insertion stoechiométriques dont la découverte, par Fredenhagen, remonte à 1926 (1) (2).

Cet auteur n'observe pas de réaction entre le sodium et le graphite. Il signale toutefois que ce métal réagit avec la suie.

Par la suite, les données de la littérature quant à l'existence de composés d'insertion du sodium demeurent contradictoires.

La plupart des tentatives visant à insérer ce métal dans le graphite se solvent par des échecs, que l'on attribue généralement aux faibles tensions de vapeur du sodium dans les conditions de température imposées par l'emploi d'appareillages en verre.

Des essais qualitatifs en bombe métallique scellée semblent donner quelques résultats positifs (2).

L'incertitude se prolonge ainsi pendant une trentaine d'années, d'autant que les composés d'insertion ne semblent pas alors présenter d'intérêt pratique immédiat.

Depuis une décennie cependant le souci d'amélioration des matériaux carbonés, électrodes et réfractaires, et surtout l'utilisation du graphite comme modérateur dans les piles atomiques, suscitent un renouveau d'intérêt pour la question.

Vers 1955, on découvre que lors de la fabrication de l'aluminium par électrolyse de la cryolithe, le sodium métallique transitoirement libéré est le principal responsable de la dégradation des blocs cathodiques (3-4). Ce fait suscite, en Union Soviétique, plusieurs études sur les systèmes carbones-sodium.

Du point de vue technologique, on enregistre des résultats très positifs : mise au point d'essais normalisés, identification des carbones résistant le mieux au sodium : graphite, coke d'antracite et coke métallurgique, par opposition aux cokes de brai et de pétrole, particulièrement vulnérables (5-6).

Les études radiocristallographiques (7-8) entreprises dans le même cadre sur des produits impurs et mal définis sont par contre contestables.

Ces travaux sont peu connus dans le monde occidental.

A la même époque, aux Etats-Unis et en Angleterre, les projets de refroidissement par le sodium de réacteurs nucléaires modérés au graphite sont à l'origine de recherches sur la compatibilité des deux corps.

A côté d'essais purement technologiques on assiste au développement d'études à caractère fondamental.

En 1958, alors que Hennig parvient à expliquer, au moyen d'un modèle électrostatique, l'instabilité constitutionnelle des composés d'insertion du graphite avec le sodium et le lithium (9), Asher isole (10) et précise la structure (11) d'un composé de formule NaC_{64} : il opère par mélange direct de graphite et de sodium, sous atmosphère d'hélium, dans une boîte à gants.

Reprenant cette expérience sous vide, dans des conditions de scrupuleuse pureté, Hennig n'obtient aucun composé (12) : il attribue en conséquence la formation du composé NaC_{64} à la présence, presque inévitable dans une boîte à gants, d'impuretés telles que l'eau ou l'oxygène. Ces impuretés pourraient stabiliser le composé d'insertion en jouant un rôle de "spacer", c'est-à-dire d'élément diélectrique séparant les charges portées par les atomes de sodium. Le composé NaC_{64} serait, de ce fait, ternaire.

Le composé d'Asher est signalé, quelques années plus tard, par Recht, Wolten et Gilmartin (13), qui le préparent en bombe scellée.

Sleppy (14) l'observe tout récemment à basse tempéra-

ture, en faisant réagir le sodium sur du graphite ayant chimisorbé de l'oxygène.

Ainsi, bien que plusieurs auteurs aient signalé la réactivité plus grande des carbones non graphités, les recherches sur l'insertion du sodium ont porté principalement sur le graphite : l'état désorganisé des premiers carbones paraissait peu propice à l'étude des réactions topochimiques.

On doit à N. Platzter (15) la seule étude comparative du comportement des diverses classes de carbones vis-à-vis des réactifs d'insertion. N. Platzter attribue à de l'adsorption les "légères" sorptions de sodium qu'elle observe ; elle ne s'appuie toutefois sur aucun examen radiocristallographique.

Cet opinion fera longtemps autorité (16 II p. 653 ; 34 VIII). On ne trouve cependant aucune mesure permettant de relier les quantités de sodium fixé à l'aire ou à la porosité des carbones.

Les interactions du sodium et des carbones demeurent de la sorte mal connues et très controversées : ceci explique l'intérêt qu'ont porté à la question la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries d'Ugine et sa filiale, la Société des Electrodes et Réfractaires Savoie qui sont à l'origine de ce travail.

1.2 - Revue bibliographique

Il n'a été fait mention, dans l'introduction précédente, que des travaux sur les systèmes carbones-sodium qui nous paraissent essentiels.

Nous nous proposons d'en dresser à présent une liste chronologique plus complète.

1925

Guernsey et Shermann (17) tentent de réaliser la synthèse directe du carbure Na_2C_2 en faisant réagir à 900°C , en tube de fer scellé, le sodium sur du charbon. Ils obtiennent des traces de carbure avec le coke de pétrole et le noir de fumée, mais aucun résultat avec le coke métallurgique.

1926

Fredenhagen et Cadenbach, puis Fredenhagen et Suck (1) (2) découvrent l'action des métaux alcalins lourds sur le graphite. Ils n'observent aucune réaction du sodium, et attribuent leur échec à la faible volatilité du métal. Ils notent par contre que le sodium réagit avec la "suie".

1927

Tammann et Sworykin (18) comparent l'action des vapeurs de sodium et de potassium sur des bâtonnets de charbon de cornue : vers 600°C le sodium ne réagit que faiblement alors que l'action du potassium est intense.

1930

Hackspill et Schwartz (19) étudient en tube de fer scellé, à 400°C , l'action du sodium sur le graphite : ils obtiennent des traces de carbure et notent "l'absorption" du reste du sodium par le graphite en excès.

1922

Schleede et Wellmann (20) découvrent aux R.X. la structure lamellaire des composés graphite-métaux alcalins lourds. Ils ne font pas mention du sodium.

1951

Hérolt (21-22) reprend l'étude de l'insertion des métaux alcalins dans le graphite. Il n'observe aucune réaction du sodium liquide sur le graphite, jusqu'à 500°C. Par contre, à 900°C, en tube de fer scellé, il obtient des produits bleu-noir présentant l'aspect des composés d'insertion, ainsi que des traces de carbure.

Les études de compatibilité du sodium et du graphite en vue d'applications nucléaires débutent aux U.S.A. :

Loftness, Ruebsamen et Coultas (23) puis Coultas et Cygan (24) observent à 900°C, au cours d'essais en capsule d'acier inoxydable scellée, une rapide corrosion du graphite au contact du sodium liquide ; ils mettent en évidence un transfert du carbone vers l'acier qui se carbure. La corrosion du graphite est beaucoup moins intense dans des capsules en nickel, métal non accepteur de carbone.

1955

Rüdorff, Schulze et Rubisch (25), qui n'ont pas observé de réaction directe entre le graphite et le sodium obtiennent, à partir du métal dissous dans l'ammoniac ou dans des amines, des composés lamellaires ternaires.

En Union Soviétique sont réalisés divers travaux in-

téressant l'électrométallurgie : Belyaev et Firsanova (6) exposent des carbones aux vapeurs de sodium, entre 400 et 900°C. Les fixations sont d'autant plus importantes que la température est basse*. Le graphite résiste bien au sodium, le coke d'antracite et le coke métallurgique moins bien, le coke de pétrole et le coke de brai enfin, sont très vulnérables. Les auteurs pensent de façon imprécise au phénomène d'insertion et rapportent une mesure de paramètre de Beletskii (non publié) : $c = 3,48 \text{ \AA}$. Ce paramètre est assimilé à l'écartement même des plans graphitiques, provoqué par introduction du sodium**.

1957

Carter et Robert (26) rassemblent et discutent divers résultats concernant l'adsorption de la vapeur de sodium par les graphites nucléaires : quantités sorbées, dilatations.

Rapoport et Sameilenko (5) étudient la déformation par le sodium des blocs cathodiques (cuves d'électrolyse de l'aluminium). Ils mettent au point un essai industriel pour ces carbones consistant en une électrolyse à échelle réduite. L'essai sera repris aux Etats-Unis par Vadla (4), en Italie par Panebianco et Bacchiega (48).

Voidillo (7) puis Voidillo et Beletskii (8) publient une étude radiocristallographique des produits obtenus par action

* Il s'agit d'expériences en vide dynamique : c'est-à-dire que la pression de vapeur du sodium, faible, varie probablement peu avec la température du carbone (pseudo-isobares).

** La notion de "stade" semble ainsi être ignorée. On peut remarquer que cette valeur de c correspond de près aux mesures d'Asher : $d(0016) = 3,50 \text{ \AA}$ pour le composé NaC_{64} .

de la vapeur de sodium, entre 600 et 1000°C sur le graphite et divers coques. Ils identifient plusieurs "phases" sans en préciser nettement la structure ni le stade :

$$\begin{aligned}(a &= 5,17 \overset{\circ}{\text{\AA}}, c = 17,53 \overset{\circ}{\text{\AA}}) ; \\(a &= 4,79 \overset{\circ}{\text{\AA}}, c = 16,53 \overset{\circ}{\text{\AA}}) ; \\(a &= 4,79 \overset{\circ}{\text{\AA}}, c = 16,83 \overset{\circ}{\text{\AA}}) ; \\(a &= 4,84 \overset{\circ}{\text{\AA}}, c = 13,15 \overset{\circ}{\text{\AA}}).\end{aligned}$$

Les produits manipulés sans précautions spéciales semblent être impurs, vu le caractère touffu des clichés Debye-Scherrer publiés. Les interprétations proposées sont peu convaincantes. Ces études sont rarement citées.

N. Platzer (15) entreprend l'étude générale des propriétés chimiques spécifiques des différents carbones et considère que le sodium n'est jamais retenu que par "adsorption".

1958

Carniglia (27) constate le gonflement d'éprouvettes de graphite industriel au contact du sodium liquide et l'explique par une attaque des joints de grains, suivie de la relaxation des contraintes internes.

Asher (10-11) découvre et étudie le composé d'insertion NaC_{64} .

1959

A la 4e Conférence Biennale sur les Carbones de Buf-

falo, Dzurus, Hennig et Montet (12) précisent leur position sur les possibilités d'insertion du sodium et du lithium dans le graphite : ces métaux ne peuvent s'insérer qu'en présence d'impuretés.

1961

Etudiant le mouillage du graphite par le sodium liquide, Gill (28) montre que l'angle de contact évolue dans le temps.

A 600°C, le mouillage se produit au bout d'une dizaine de minutes. Il est suivi de la pénétration capillaire du métal entre les grains des graphites agglomérés, ce qui provoque une légère expansion du carbone.

1962

Kovac (29) procède à des essais prolongés de compatibilité entre divers graphites ou "semi-graphites" et le sodium liquide, au cours desquels il note les dilatations et les contraintes engendrées.

Les travaux de Voidillo et Beletskii (8) sont mentionnés dans les Chemical Abstracts.

1965

Henry, Miller et Stearns (30) comparent le comportement vis-à-vis du sodium liquide de graphites nucléaires irradiés et non irradiés, en procédant à des mesures dilatométriques et radiocristallographiques. Ils observent que le graphite irradié se dilate davantage. Aux R.X., ils ne retrouvent pas le composé

d'Asher NaC_{64} .

Stein, Poulenard, Bonnetain et Golé (31-32) obtiennent des composés d'insertion sodium-graphite à partir du complexe naphthalène-sodium dissous dans le tétrahydrofurane. Ils s'apercevront par la suite (33) qu'il s'agit de composés dans lesquels le sodium est solvaté par plusieurs molécules de tétrahydrofurane.

1966

Sleppy (14) suit, par des mesures de susceptibilité magnétique, la fixation de sodium sur du graphite ayant chimisorbé de l'oxygène.

1968

Ginderow et Setton (35) obtiennent un composé ternaire sodium-graphite-hexaméthylphosphoramide, à partir de la solution du métal.

J.E. Brocklehurst (40) étudie la dilatation de graphites irradiés au contact du sodium liquide, et confirme la sensibilisation provoquée par l'irradiation.

Robert - Picard, Oberlin et Mering (36-39) relient les possibilités d'insertion du sodium dans le graphite à la présence de défauts accepteurs provoqués par un dopage au bore ou par irradiation.

Tout récemment, ces mêmes auteurs publient une interprétation radiocristallographique de la structure des composés d'in-

sertion des carbones pré-graphitiques avec le sodium (37).

A quelques nuances près (ils admettent une structure en $C_{10}Na$ et une épaisseur de $1,28 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ pour la couche de sodium insérée), leurs résultats sont très voisins de ceux développés dans cette thèse et exposés à la 18e Réunion de la Société de Chimie-Physique en Juin 1968 (38).

2. MISE AU POINT THEORIQUE

La revue bibliographique qui précède met en évidence la dispersion des résultats relatifs aux systèmes carbones-sodium.

Nous pensons qu'il faut en rechercher la cause dans les difficultés que présente la définition des échantillons, des conditions expérimentales, et enfin des phénomènes mêmes d'insertion et d'adsorption.

Ces problèmes vont être examinés d'un point de vue général avant que soient détaillées nos propres méthodes d'étude au chapitre 3.

2.1 - Classification et définition des carbones

En dehors du diamant qui sort du cadre de cette étude, on peut considérer qu'il existe trois classes de carbones (16) :

a) les carbones durs, ou non graphitables : microporeux, très mal organisés, ils ne sont cependant pas "amorphes" mais constitués de cristallites graphitiques enchevêtrés. De nombreux "ponts" immobilisent les feuillets graphitiques, s'opposant par là aux processus de graphitisation et, vraisemblablement, à toute réaction d'insertion. On peut citer : les cokes de saccharose, de polyvinylidène, les carbones "vitreux".

b) Les carbones tendres, ou graphitables : relativement peu poreux, ils sont constitués de cristallites graphitiques possédant une certaine plasticité, ce qui autorise leur réorganisation progres-

sive, au cours du processus de graphitisation. L'insertion y est possible, mais y a été peu étudiée.

On définit le taux de graphitisation g par :

$$g = \frac{3,440 - d \text{ (Å)}}{3,440 - 3,354}$$

où d (Å) est la distance interplanaire moyenne du carbone

$$d = 3,354 \text{ Å pour le graphite}$$

On peut citer : les cokes de pétrole, de brai, de polyvinyle.

c) Le graphite, enfin, carbone organisé suivant une structure bien définie, dont un monocristal parfait constituerait le cas idéal.

Les graphites naturels, bien cristallisés, sont le plus souvent impurs du point de vue chimique.

Les "graphites" industriels agglomérés, que l'on sait obtenir très purs (qualité "nucléaire"), sont généralement moins parfaitement graphités.

Il est très difficile de définir complètement un carbone, tant sont nombreux les paramètres à considérer.

Nous verrons (paragraphe 6.6) que l'insertion du sodium est sous la dépendance non seulement des caractères structuraux de graphitabilité, mais également des propriétés électroniques des

carbones, de la présence d'hétéroatomes, etc... Pour étudier ce phénomène, il serait souhaitable de disposer d'échantillons bien définis quant à ces paramètres.

Par ailleurs, l'étude de l'adsorption suppose la connaissance de la surface spécifique et de la porosité des échantillons.

Il se trouve, en fait, que ces grandeurs sont difficiles à préciser dans le cas des carbones microporeux.

Par suite d'effets de tamis moléculaires, les aires et les porosités mesurées dépendent largement, et de l'encombrement du réactif utilisé, et de la température à laquelle sont effectuées les mesures.

Seule, la méthode de diffusion centrale des R.X., fondée sur la loi de Porod permet l'évaluation de l'aire totale des cokes traités au-delà de 1500°C. (41).

2.2 - Facteurs déterminant les équilibres de sorption

2.2.1 - Eléments étrangers accompagnant le sodium

De nombreux éléments étrangers introduits avec le sodium peuvent perturber les équilibres de sorption.

Tout d'abord, les métaux alcalins lourds : ils forment des composés d'insertion stables avec les carbones.

Puis les métaux alcalino-terreux qui sont susceptibles de donner des carbures.

Les teneurs maximales de ces éléments dans le sodium, que l'on pourrait qualifier "d'intrinsèques", sont stipulées sur les fiches d'analyse des fabricants.

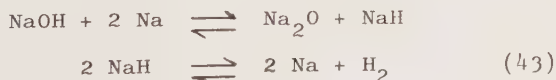
D'autres impuretés sont plus spécifiquement liées aux conditions de manipulation du métal, telles que l'oxygène, le dioxyde de carbone, l'hydrogène, l'azote. Il convient de les doser dans le milieu réactionnel même.

- L'oxygène présent dans le sodium paraît surtout susceptible de perturber les réactions effectuées en milieu liquide :

Il est en effet peu probable que les oxydes, qui ne sont que très faiblement volatils, puissent atteindre le carbone par l'intermédiaire d'une phase vapeur.

- La tension de dissociation du carbonate de sodium atteint environ 2 torrs à 800°C (34 II 1 975) ; en présence de sodium et de carbone, des équilibres complexes avec formation d'oxyde de carbone CO pourraient se produire.

- L'hydrogène est une impureté fréquente dans la vapeur de sodium, par suite des équilibres



La pression de dissociation de l'hydrure NaH est

importante dès quelques centaines de degrés : elle atteint 10 torrs à 300°C.

- L'azote est peu soluble dans le sodium. La présence simultanée de ce gaz et d'hydrogène pourrait cependant favoriser l'insertion du sodium, en conduisant à des composés ternaires du type graphite-sodium-ammoniac.

L'étude de l'influence des tiers éléments susceptibles d'être introduits avec le sodium pose ainsi une série de problèmes spécifiques, dont l'étude demande à être entreprise systématiquement.

Il est apparu au cours de ce travail qu'à faible concentration les impuretés jouaient un rôle critique dans le seul cas du graphite. Leur rôle n'est plus déterminant dans le cas des carbones non graphités, et peut alors être négligé.

2.2.2 - Variance des équilibres

En dessous de 1000°C, les interactions sodium-carbone se réduisent à des équilibres réversibles de sorption. Il a été vérifié, au cours d'essais préliminaires, que conformément aux données de la littérature le carbure Na_2C_2 n'apparaissait pas.

Diverses méthodes se présentent pour étudier ces équilibres : nous tentons de les rassembler sur le tableau I.

Tableau I

Relevé des principales méthodes utilisées pour
étudier les systèmes carbone-sodium

Etat du Métal		Variance	Type d'Essais	Références bibl.
<u>Liquide</u> ($T_C = T_{Na}$)	en excès 2221	$1 - T_C$	- Essais de compa- tibilité en bom- be scellée - Dilatométrie - Mouillage - <u>Analyse thermi- que</u>	17, 19, 23, 24, 29 30, 40 28 1
	en quanti- té calcu- lée	absence d'équi- libre	- Synthèse de pro- duits déterminés	11, 12, 14
<u>vapeur</u> $T_C > T_{Na}$	non diluée 2222 2223	2 { - T_C - T_{Na} ou P_{Na}	- "<u>tube à 2 boules</u>" - Essais "sous vide" (P indéterminée) - <u>Thermogravimétrie</u>	22, 15 6, 7, 8
	diluée dans un gaz inerte 2224		- Thermogravimétrie	13
	Dissous dans NH_3 et ami- nés. tetrahy- drofuranne hexamethyl phosphora- mide	2 { - T_C - Activité du sodium dans la solution		25 31, 32, 33 35

2.2.2.1 - Action du métal liquide

En dehors du rôle critique joué alors par l'ensemble des impuretés dissoutes, il a été signalé des phénomènes parasites de dissolution du carbone et transfert vers l'accepteur que constitue par exemple l'acier inoxydable des parois du réacteur (23-24). L'emploi d'un appareillage en nickel semble alors préférable.

Il est très difficile de séparer, pour examen, les produits de sorption de l'excès de métal.

Une méthode d'analyse thermique a été utilisée dans ce cas par Fredenhagen et Cadenbach (1) pour déterminer la quantité de potassium liquide sorbé par le graphite : cette méthode consistait à comparer les signaux de fusion du métal libre avant et après réaction*.

- On peut suivre in situ, par dilatométrie, les déformations que subit un carbone au contact du sodium liquide.

- L'action "ménagée" du sodium, en quantité calculée, permet de synthétiser des produits déterminés, mais ne correspond pas à un véritable équilibre de sorption. D'autres techniques de "préparation" ont été employées, que l'on pourrait rapprocher de cette dernière méthode : dépôt de sodium par distillation (avec $T_{Na} > T_C$) (12), transport de sodium sur le carbone par un courant

* Fredenhagen et Cadenbach mettaient ainsi en évidence un produit de composition KC_4 .

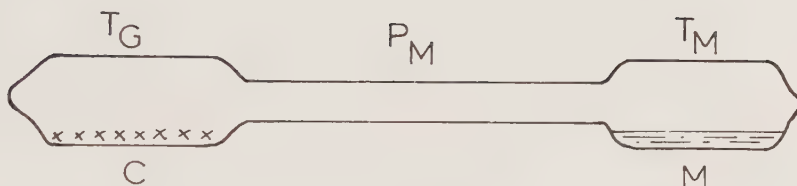


FIGURE 1

Tube à deux boules : principe

électrique à travers une paroi de verre (11-14).

2.2.2.2 - Action de la vapeur métallique pure

Les équilibres sont alors définis par la donnée de deux variables, la température T_C et la pression de vapeur P_{Na} . On substitue souvent à cette pression absolue la pression relative P/P_o , P_o étant la pression saturante du sodium à la température T_C .

Une méthode classique d'étude est, dans ces conditions, celle du "tube à deux boules" (22).

La méthode consiste à contrôler, dans un tube clos vidé de tous gaz étrangers, la pression P_M de la vapeur du métal réactif par l'intermédiaire de la température T_M d'une boule "froide" remplie de métal liquide en équilibre avec sa vapeur (figure 1).

Les résultats d'une série d'expériences peuvent être

présentés sous la forme :

- de courbes isobares $C = f(T)$ à P constante
 - de courbes isothermes $C = f(P)$ à T constante
 - de courbes isostères $P = f(T)$ à C constante
- C = composition du produit
T = température du produit
P = pression du réactif

La première méthode a souvent été utilisée dans le cas des composés d'insertion (15-21-22). Elle était surtout motivée par des impératifs expérimentaux. La deuxième méthode se prête mieux aux calculs thermodynamiques.

2.2.2.3 - Action de la vapeur "sous vide"

Les expériences réalisées sous vide dynamique, par Belyaev et Firsanova (6), puis Voidillo (7-8), ne correspondent pas à des conditions définies d'équilibre : la pression effective de la vapeur de sodium n'y est pas déterminée.

2.2.2.4 - Action de la vapeur diluée dans un gaz inerte

La présence de gaz inerte diluant la vapeur de sodium est en principe sans effet sur le terme des équilibres, la pression partielle du sodium intervenant seule.

On peut cependant remarquer que :

- d'une part, aux faibles pressions partielles de sodium, la cinétique des réactions peut se trouver considérablement ralentie, jusqu'à laisser apparaître de "faux équilibres".

- d'autre part, tant que ne sera pas éclairci le rôle exact de "spacer" joué par les "impuretés", il est difficile d'assurer le caractère inerte d'un gaz vis-à-vis de l'insertion, gaz rares compris.

Recht, Wolten et Gilmartin, qui ont réalisé une étude de thermogravimétrie dans ces conditions, signalent par exemple avoir observé des "anomalies" en présence d'azote (13).

2.2.2.5 - Action du sodium dissous

Il y aurait là une méthode commode de préparation des composés sodium-carbone. Mais il apparaît jusqu'à présent que tous les solvants utilisés s'insèrent en même temps que le sodium, ce qui conduit à des composés ternaires d'insertion.

2.3 - Adsorption et insertion

Un premier résultat important, dans l'étude des systèmes carbone-sodium, est la détermination des quantités totales de sodium sorbé en fonction des conditions expérimentales.

L'analyse chimique et la thermogravimétrie permettent d'aboutir à ce résultat.

Une deuxième étape est la description du mécanisme même de sorption, qui peut tenir soit de l'adsorption superficiel-

le, soit de l'insertion.

La distinction des deux processus dans le cas des carbones ultra-microporeux pose quelques difficultés théoriques que nous allons examiner.

a - Dans ces carbones l'épaisseur moyenne des pores est souvent inférieure à la dizaine d'Å, c'est-à-dire voisine de la distance même séparant les feuillets graphitiques entre eux (3,35 à 3,45 Å). Il n'est ainsi pas rare de trouver des surfaces spécifiques dépassant 1000 m²/g, alors que l'ensemble des feuillets du graphite ne couvriraient que 2600 m²/g : il a été reporté, pour un anthracite activé, une surface spécifique de 2120 m²/g (45).

On ne peut ainsi plus opposer l'aspect "massif" de l'insertion au caractère "superficiel" de l'adsorption.

b - On a souvent tendance à considérer comme spécifique de l'insertion la perturbation des propriétés électroniques qu'elle provoque : variation de la conductivité électrique, de la susceptibilité magnétique, de l'effet Hall, etc... Ces perturbations traduisent les transferts électroniques qui se produisent très généralement entre carbone et corps inséré : on sait par exemple que les métaux alcalins cèdent des électrons au graphite.

A notre sens ces phénomènes ne constituent pas de vrais critères de l'insertion.

Nous serons amenés, dans ce travail, à supposer qu'il y a également transfert électronique entre le carbone et une monocouche de métal alcalin adsorbé (paragraphe 5.6).

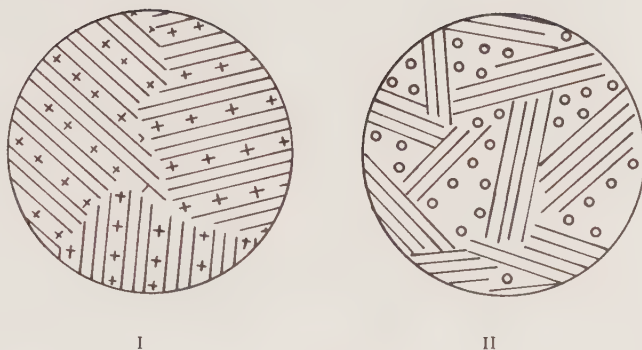


FIGURE 2

Insertion et adsorption dans les carbones

I - Insertion : Exemple d'un composé du 3e stade : il y a expansion du carbone

II- Adsorption : monocouche superficielle à l'intérieur des pores

c - Il serait de même inexact d'opposer le caractère "labile" des produits d'adsorption à la stabilité des composés d'insertion (paragraphe 5.6).

d - Il demeure néanmoins possible de différencier sans ambiguïté les phénomènes d'insertion de ceux d'adsorption :

l'INSERTION provoque, par définition, selon l'axe c une déformation finie du réseau cristallin des carbones, alors que

l'ADSORPTION ne provoque que de faibles déformations élastiques de l'adsorbant (46.47). Les deux phénomènes sont schématisés sur la figure 2.

La méthode la plus directe pour les distinguer se

trouve ainsi être la radiocristallographie.

L'intérêt de la distinction peut paraître formel : il ne l'est pas, et présente au contraire un grand intérêt pratique.

Macroscopiquement l'insertion est susceptible de provoquer dans les matériaux carbonés de dangereuses déformations, qui peuvent aller jusqu'à la désagrégation, alors que l'adsorption ne saurait s'accompagner d'effets aussi néfastes.

On se doute que ceci permettra d'expliquer pourquoi certains carbones, tels que l'anhracite, le coke métallurgique, subissent peu de dégâts tout en fixant d'importantes quantités de sodium, alors que d'autres, tels les cokes de brai ou de pétrole, gonflent et éclatent pour des teneurs équivalentes (cf paragraphe 3.5.3 et bibl. 4-5-6).

L'adsorption peut être suivie, lorsque le nombre de couches adsorbées croît, par le phénomène de CONDENSATION CAPILLAIRE.

3. METHODES EXPERIMENTALES

3.1 - Sodium utilisé

Nous utilisons le sodium P.A. de Merck, dont le certificat de garantie spécifie les teneurs maxima suivantes en impuretés "intrinsèques" (paragraphe 2.2.1).

Chlorures	:	max. 20 ppm
Sulfates	:	20 ppm
Phosphates	:	10 ppm
Azote total	:	5 ppm
Métaux lourds		
(en Pb)	:	20 ppm
Fer	:	10 ppm
Calcium	:	500 ppm
Potassium	:	1000 ppm

Nous avons renoncé au dosage, fort délicat à réaliser in situ, de l'oxygène et de l'hydrogène.

Le sodium est, suivant les cas, introduit dans le réacteur :

- simplement débarassé de son oxyde et dégazé,
- filtré sur du verre fritté et dégazé,
- ou bien distillé sous vide.

Les équilibres de sorption sont étudiés en présence de la seule vapeur métallique :

Lorsque le sodium a été distillé, ou convenablement "dégazé", on peut considérer que les concentrations en impuretés volatiles sont très faibles.

3.2 - Etude thermogravimétrique des équilibres de sorption

Un dispositif thermogravimétrique (décrit en détail au chapitre "Appareillage") permet de suivre l'accroissement de poids d'un échantillon de carbone placé dans une atmosphère de sodium non diluée, à température et pression déterminées. Les domaines explorables sont :

400 - 1000°C pour la température

10^{-1} -400 torr pour la pression.

Nous reportons "point par point", sur des diagrammes isothermes (600° ou 800°C) les accroissements relatifs de masse $\frac{\Delta m}{m_0}$ mesurés après établissement de l'équilibre de sorption ou de désorption.

En début d'expérience, les carbones sont dégazés, in situ, pendant 20 heures, à 900-1000°C, sous vide dynamique (10^{-4} torr).

Les accroissements de masse Δm sont calculés à partir de la masse m_0 du carbone déterminée à la fin de ce dégazage.

$\Delta m/m_0$ définit la teneur en sodium des produits dans la mesure où :

- seul du sodium est sorbé : ceci est hautement probable lorsque la concentration en impuretés est faible.

- il ne se produit pas de nouveau départ de matières volatiles du carbone au cours de la sorption :

Cette dernière condition n'est pas toujours réalisée, en particulier avec les coques de basse HTT. Malgré les dégazages poussés, on observe souvent un nouveau départ de gaz lors de la première sorption de métal alcalin.

En fin d'expérience, nous procédons au dosage alcalimétrique du sodium dans l'échantillon extrait de l'appareil (paragraphe 3.4).

La comparaison de cette teneur en sodium avec le dernier accroissement de masse Δm noté permet de contrôler la valeur de l'expérience : dans la plupart des cas la concordance est bonne, l'incertitude relative sur la masse de carbone m_o étant inférieure à 2.10^{-3} . Dans le cas contraire, les résultats ne sont pas retenus (cas du coke d'antracène, paragraphe 6.3).

Il a été vérifié, par spectrophotométrie, que la teneur en potassium est négligeable dans les carbones chargés en sodium, la masse de potassium fixé étant inférieure au dix-millième de la masse du carbone.

3.3 - Etude radiocristallographique

La radiocristallographie constitue la méthode fondamentale de caractérisation des phénomènes d'insertion, face à

ceux d'adsorption (paragraphe 2.3).

Deux difficultés se présentent lors de l'étude des systèmes sodium-carbones :

- Il ne paraît d'abord guère possible d'obtenir les diffractogrammes des produits dans leurs conditions de formation, à température élevée et en présence de vapeurs de sodium. Les diffractogrammes correspondent donc à des produits "trempés", et on ne peut exclure totalement la possibilité d'une transformation au cours du refroidissement.

- La deuxième difficulté est que les diffractogrammes sont diffus et de ce fait les réflexions significatives moins nombreuses qu'avec le graphite, ce qui accroît les incertitudes d'interprétation.

Les mesures diffractométriques sont effectuées sur un appareil C.G.R dyctiobloc, équipé d'un monochromateur et d'un compteur proportionnel. Les produits se trouvent, sous vide, dans une cellule étanche (paragraphe 4.3.2).

Le rayonnement le plus généralement utilisé est la radiation K_{α} du cobalt ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$).

Lorsque nous ne disposions que de faibles quantités de produit, nous avons réalisé des clichés Debye-Scherrer.

Les échantillons étaient dans ce cas disposés dans un tube capillaire en verre de Lindemann scellé sous vide. Ces clichés sont reproduits ici sous forme de diagrammes densitométriques, réa-

lisés à l'aide du densitomètre Kipp et Zonen modèle DD2 à amplification logarithmique.

Les produits examinés aux R.X. ont été préparés, dans des conditions déterminées de température et de pression, au moyen d'un appareil métallique de préparation type "tube à deux boules", décrit au chapitre suivant.

Le dosage du sodium dans ces produits a été pratiqué soit a posteriori sur l'échantillon même extrait de la cellule de diffraction, soit dans le cas des clichés Debye-Scherrer, sur une fraction sœur du produit examiné.

3.4 - Dosage alcalimétrique du sodium

La totalité du sodium contenu dans un produit est déterminée par alcalimétrie, après hydrolyse du produit. Nous avons remarqué que, malgré leur maintien prolongé dans l'eau bouillante, ou même dans une solution acide (dosage en retour), certains produits ne s'hydrolysent pas entièrement, l'attaque du sodium ne s'opérant que très lentement à l'intérieur du carbone*.

Aussi a-t-on procédé systématiquement à la calcination** du produit après le traitement à l'eau bouillante : les cendres, qui contiennent le sodium résiduel sous forme de carbonate soluble, sont ajoutées à la solution à doser.

* Particulièrement dans le cas des carbones vitreux (paragraphe 5.2)

** Calcination à 800°C en creuset d'argent pendant (au minimum) une vingtaine d'heures.

Le dosage alcalimétrique est fait avec HCl N/10 en présence d'hélianthine.

3.5 - Essais exploratoires

3.5.1 - Dosage du sodium "réactif" dans un produit

Dans la période exploratoire de ce travail il a été procédé au dosage volumétrique des gaz obtenus par action de l'eau sur les produits. On cherchait, avant tout, à vérifier l'absence de dégagement d'hydrocarbures (acétylène en particulier), de façon à écarter définitivement l'hypothèse de la formation des composés Na_2C_2 ou NaHC_2 .

Ceci a été vérifié : seul de l'hydrogène se dégage.

Nous avons alors remarqué que le volume de ce gaz était souvent déficitaire par rapport à la quantité de sodium présent. Nous expliquions le fait par une oxydation partielle des produits en cours de transvasement : nos techniques de manipulations n'étaient pas encore au point.

Sleppy (14), qui a procédé récemment à des expériences du même type, conclut qu'il existe trois degrés de liaison entre sodium et graphite dans le composé d'insertion NaC_{64} :

- une première fraction "réactive" de sodium conserverait les propriétés du métal

- une deuxième fraction serait chimiquement liée à

l'oxygène chimisorbé

- enfin la dernière fraction de sodium serait "solidement liée" au carbone et non dosable par alcalimétrie.

Nous pensons, pour notre part, que cette dernière fraction correspond au sodium géométriquement inaccessible à l'eau lors de l'hydrolyse (paragraphe 3.4).

Méthode expérimentale

L'appareillage schématisé sur la figure 3 permet de faire réagir de l'eau sur les échantillons, et de recueillir les gaz formés sur une cuve à mercure au moyen d'une trompe à chute.

Les échantillons sont contenus dans l'ampoule cassable 8.

De l'eau, dégazée, est distillée sous vide depuis le piège 2 vers le réacteur 1 (R_2 fermé, R_1 ouvert).

R_1 étant fermé, on met l'échantillon en contact avec l'eau en cassant l'ampoule 8. On atteint le terme de la réaction en chauffant légèrement.

On ouvre ensuite R_1 et R_2 et on recueille les gaz sur la cuve à mercure, dans l'éprouvette 7, après avoir piégé l'eau (et l'acétylène éventuel) dans les pièges 2 et 3, refroidis par de la carboglace.

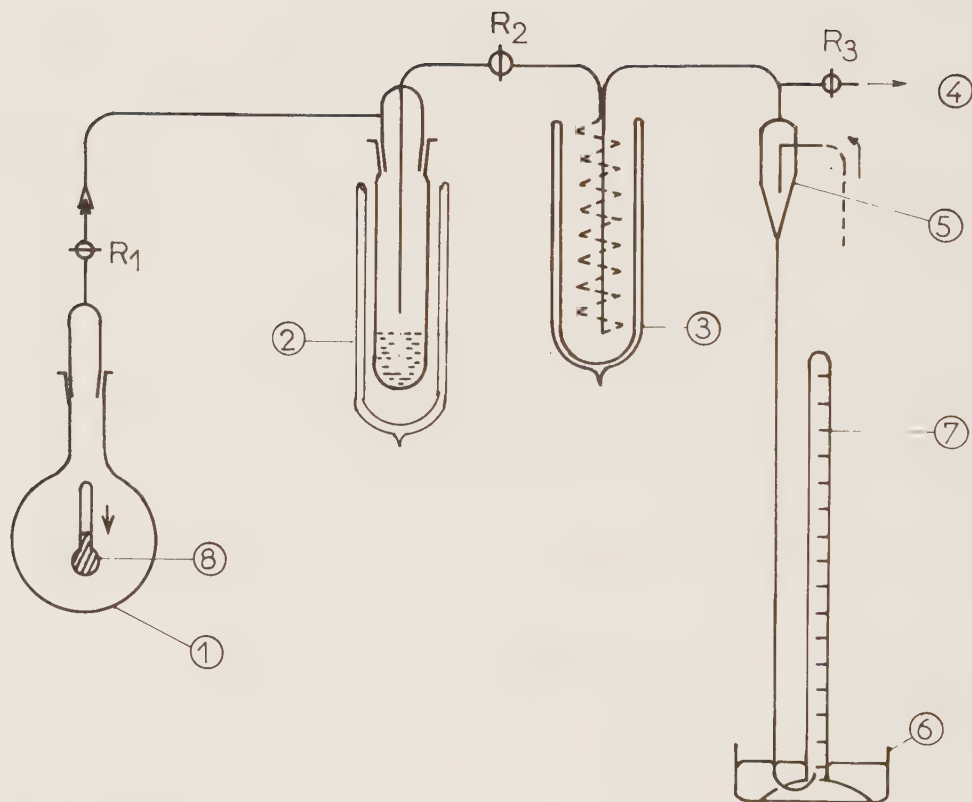


FIGURE 3

Dosage du sodium "réactif" dans un produit carbone-sodium

1 : ballon réacteur - 2-3 : pièges - 4 : pompes - 5 : trompe à chute de mercure - 6 : cuve à mercure - 7 : éprouvette graduée - 8 : ampoule porte-échantillon cassable

R₁, R₂, R₃ : robinets

3.5.2 - Analyse enthalpique

Nous avons repris, au cours d'essais préliminaires, la méthode d'analyse thermique utilisée dans le cas du potassium par Fredenhagen et Cadenbach (1), puis par Quaterman et Primak (49).

Cette méthode consiste à comparer la durée des paliers de fusion d'un métal alcalin avant et après immersion d'un morceau de graphite.

Nous allons décrire une des techniques expérimentales utilisées, qui a donné relativement satisfaction malgré l'imperfection de sa mise au point.

Principe

Quelques cm^3 de sodium sont chauffés dans un tube de verre au moyen d'un four régulé de façon à obtenir un flux constant de chaleur vers le sodium :

Pour ce faire, le four (figure 4) est asservi à se trouver en permanence à une température légèrement supérieure à celle du métal (10°C environ). Etant admis que la conductivité thermique entre le four et le sodium, varie peu dans l'intervalle de température des mesures, on considère que le flux de chaleur est constant.

La température du sodium, mesurée au moyen du couple

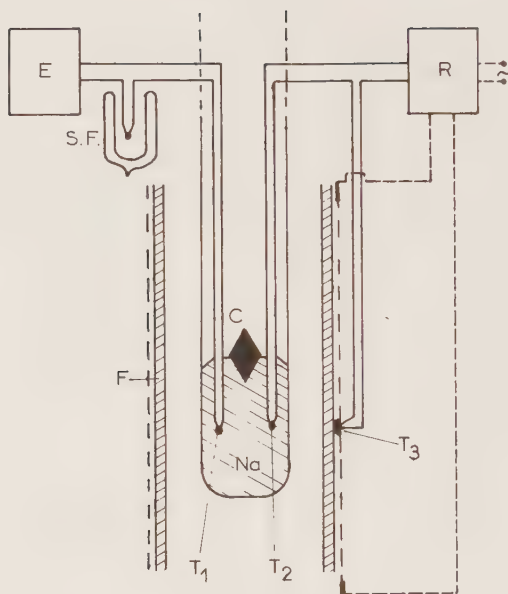


FIGURE 4

Montage d'analyse enthalpique

C : carbone - E : enregistreur de température T_1 - F : four
 R : régulateur différentiel de température ($T_3 - T_2 = \text{cte}$)
 S.F. : soudure froide à 0°C - T : soudure des thermocouples

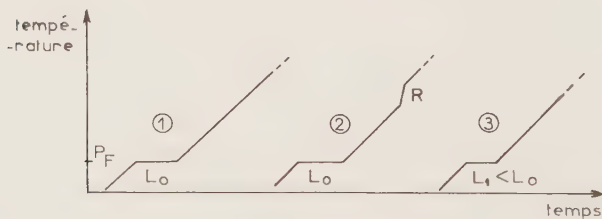


FIGURE 4 BIS

Enregistrements température = f (temps)

- (1) : sodium seul - L_0 = palier de fusion
- (2) : sodium + carbone, 1e chauffage - Réaction en R
- (3) : sodium + produit, 2e chauffage - Le palier de fusion est raccourci

thermocoax* T_1 plongeant dans le métal, est enregistré en fonction du temps.

La longueur du palier de fusion peut être considérée comme proportionnelle à la quantité de métal libre, contrairement à ce qui se passerait lors d'un programme de montée linéaire du four.

Une première expérience consiste à préciser la longueur de palier correspondant à la quantité totale de sodium présent : on opère une première montée en température, puis on laisse refroidir.

Après introduction d'un échantillon pesé de carbone sur le sodium solide, on procède à un deuxième chauffage. On observe alors :

- l'invariance du palier de fusion, pour tous les échantillons (figure 4 bis).

- à une température supérieure, 300 ou 400°C pour les carbones les plus réactifs, l'apparition d'une "anomalie" exothermique, consécutive au mouillage ou à la "réaction" du carbone.

- un troisième cycle de chauffage met ensuite en évidence un raccourcissement du palier de fusion.

La teneur du produit formé se calcule en comparant le raccourcissement de ce dernier palier à la longueur du palier initial. Le dosage alcalimétrique de la totalité du sodium, effectué a posteriori

* Fabrication Philips-Sodern.

ri, permet de connaître le rapport longueur de palier/masse de sodium.

Remarques

- Le sodium est introduit par distillation à partir d'un appareillage en verre pyrex.

- Les échantillons de carbone sont dégazés plusieurs heures à 900-1000°C, sous vide dynamique, dans une ampoule de silice, reliée à l'appareil.

- L'attaque rapide du verre pyrex par le sodium au-delà de 300 à 400°C oblige à procéder à des montées rapides en températures (de l'ordre de 300°C/h) : de ce fait, les équilibres superficiels de mouillage ne sont probablement pas atteints (28).

- pour éviter la distillation rapide du sodium, les expériences sont réalisées sous une atmosphère inerte (N_2 , 100 Torr)

Résultats

- Aucune réaction n'est observée, en dessous de 500°C, avec le graphite, naturel ou artificiel.

- Les carbones "durs" donnent lieu à une "réaction" entre 400 et 500°C, sans désagrégation.

- Les carbones "tendres" subissent une réaction suivie de désagrégation entre 300 et 400°C.

Ces résultats sont demeurés imparfaitement reproductibles, en particulier quant aux raccourcissements des paliers de fusion, qui n'ont pas permis de mesure quantitative.

La méthode n'a donc pas été retenue au-delà du stade exploratoire.

3.5.3 - Comportement des carbones hétérogènes

Les matériaux carbonés utilisés industriellement sont le plus souvent hétérogènes, grains et liant n'étant pas de même nature.

A côté de l'étude fondamentale des interactions du sodium avec chaque type de carbone, nous avons cherché à observer qualitativement l'effet de l'alcalin sur de tels carbones agglomérés.

A ce dessein, six échantillons caractéristiques nous ont été aimablement préparés par la S.E.R.S.

Ils correspondent aux trois classes de carbones respectivement liées par un carbone dur et tendre. Les briques ont été cuites à 950°C.

Des éprouvettes taillées dans chacune d'elles ont été exposées pendant 30 heures, dans le réacteur de notre thermobalance (paragraphe 4.2), à 550°C, aux vapeurs de sodium sous une pression relative d'environ 0,5. Les éprouvettes, disposées dans une nacelle en forme de barillet, ont subi un traitement strictement identique.

Les résultats de l'expérience sont résumés sur le tableau II.

Ils correspondent assez bien aux données générales de la littérature.

Tableau II

Comportement des carbones hétérogènes

Carbone		Etat après traitement au Sodium		
grains (1)	Liant (2)	Aspect	$\Delta\phi/\phi_0$ (3)	$\Delta M/M_0$ (4)
G	T	Intact	1 %	2,3 %
G	D	Intact	0 %	1 %
D	T	Fissuré	0,5 %	7 %
D	D	Intact	0,5 %	6 %
T	T	Désagrége	~ 4 %	> 11 %
T	D	Désagrége	~ 8 %	> 8 %

(1) G = graphite ; D = coke d'Anthracite (dur) ; T = coke de pétrole (tendre)

(2) T = Brai + goudron (tendre) ; D = Bakélite + Catalyseur (dur)
le liant représente environ 20 % du carbone.

(3) Accroissement relatif du diamètre de l'éprouvette

(4) " " de masse " "

4. APPAREILLAGE

4.1 - Problèmes technologiques posés par le sodium à température élevée

Le confinement dans de bonnes conditions de pureté des vapeurs de sodium entre 400 et 900°C. pose de délicats problèmes d'appareillage.

En effet, dès 500 à 600°C, les seuls matériaux résistants à l'action prolongée du sodium sont les métaux ferreux et réfractaires (Fe, Ni, Ta, W, etc.), à l'exclusion de tous les verres et oxydes réfractaires : l'alumine, elle-même ne résiste pas au delà de 600°C.

L'or, l'argent, le platine sont attaqués par le sodium, ce qui interdit leur utilisation comme joint d'étanchéité.

Dans une phase exploratoire, nous avons essayé de transposer au métal la technique du "tube à deux boules" de pyrex, qui suppose un scellement sous vide après introduction du métal alcalin.

Des résultats relativement satisfaisants ont été obtenus en utilisant une technique du type "queusotage" : du tube de nickel, soigneusement désoxydé, était écrasé sous presse, puis scié et soudé à l'autogène. Ces opérations étaient cependant peu commodes et incertaines. La technique se prêtait, de plus, mal à la récupération des produits à l'abri de l'air.

Simultanément, on a tenté de mettre au point des

appareils hybrides : des réacteurs métalliques fermant au moyen d'une soupape étaient enfermés dans des enceintes étanches en silice. De maniement délicat, ces appareils n'étaient plus utilisables au-delà d'une pression de sodium de quelques torrs.

Deux appareils beaucoup plus satisfaisants ont été mis au point par la suite, fondés respectivement sur l'utilisation du sodium comme joint d'étanchéité, et le confinement des vapeurs de sodium par l'ébullition à reflux sous contre-pression d'argon.

Nous nous proposons de décrire maintenant ces deux appareils.

4.2 - Thermobalance à reflux de sodium

4.2.1 - Principe

L'appareil permet de suivre en continu l'accroissement de poids d'un échantillon de carbone immergé à température élevée dans une atmosphère de sodium non diluée.

Le principe en est illustré par la figure 5. La partie supérieure de l'appareil, en verre, contenant les dispositifs vulnérables de pesée, est remplie d'argon et se trouve protégée des vapeurs de sodium par le long tube à reflux.

La partie inférieure, en acier réfractaire, est ainsi seule en contact avec le métal alcalin.

L'ébullition continue du sodium dans le bouilleur a pour effet d'en expulser tout gaz inerte, comme nous le montre-

rons (paragraphe 4.2.4).

La pression de vapeur du sodium demeure, aux pertes de charge près dans le reflux (négligeables), égale à celle de l'argon que l'on modifie à volonté.

Le sodium, piégé sous forme liquide dans le tube à reflux, redescend vers le bouilleur en s'écoulant le long des parois.

Dans la "chambre surchauffée" le carbone est porté à une température supérieure à celle du bouilleur, tout en étant soustrait aux courants gazeux ascendants.

Le confinement de l'atmosphère de sodium est efficace dans le domaine de pressions (10^{-1} - 500 torrs).

En effet, l'expérience montre que :

- à très basse pression, les vapeurs de sodium s'échappent au travers de l'argon raréfié, vers le haut de l'appareil

- à pression élevée, des turbulences apparaissent qui entraînent des gouttelettes liquides au-delà du tube à reflux.

En régime normal, deux types de difficultés se présentent :

- des gouttelettes de condensation se forment sur

le fil suspension au niveau du reflux : nous y avons remédié en chauffant électriquement le fil, en dehors des instants de pesée.

- il existe une poussée visqueuse des gaz ascendants sur ce fil. Cette poussée est difficile à calculer. Expérimentalement, elle apparaît sous la dépendance de nombreux paramètres caractérisant le régime de l'appareil. Dans ces conditions de marche convenables on considère que cette poussée introduit une erreur sur la pesée très inférieure à 20 mg (paragraphe 4.2.5.1. c).

Bien que destiné au même type de mesure, notre appareil se distingue, par son principe, de celui de Recht, Wolten et Gilmartin (13) : ces auteurs utilisaient un dispositif thermogravimétrique dans lequel la vapeur de sodium, diluée, atteignait le carbone après avoir diffusé à travers un gaz inerte maintenu à une pression voisine de l'atmosphère (cf. paragraphe 2.2.2.4).

4.2.2 - Description

L'appareillage a été modifié à plusieurs reprises en cours d'utilisation.

La dernière version utilisée est schématisée par la figure 5.

Le peson de silice 2 (portée : 15 g, sensibilité : 35 mm/g) est suspendu au treuil 1 : celui-ci permet de maintenir la nacelle en équilibre quelques millimètres au-dessus du puits thermométrique 12 . On mesure l'élongation totale du peson par

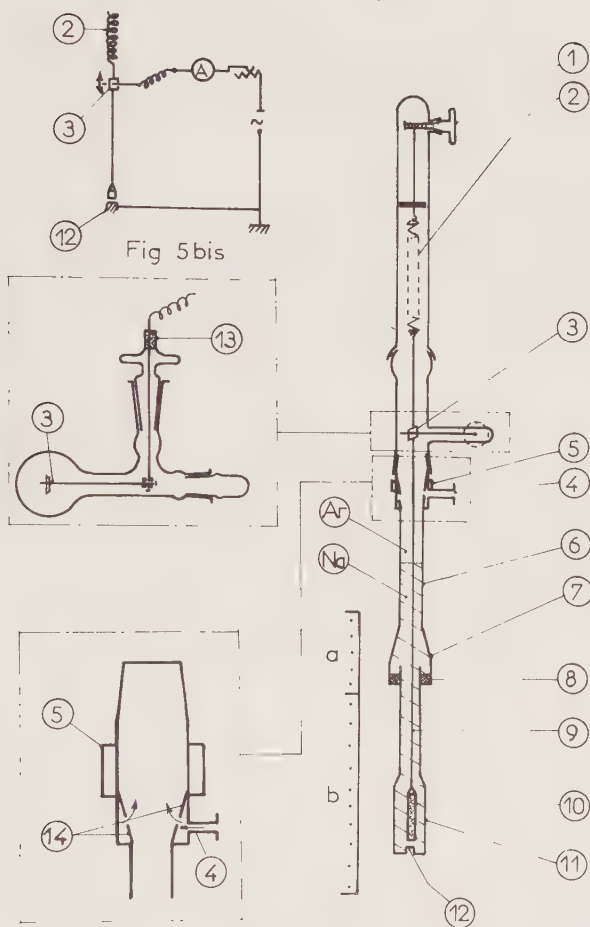


FIGURE 5

Thermobalance à reflux de sodium

1 : treuil - 2 : peson de silice - 3 : étrier et tige permettant l'établissement d'un contact électrique - 4 : bride de raccordement - 5 : refroidissement par eau - 6 : tube à reflux ($\phi = 22$ mm, $L = 200$ mm) - 7 : bouilleur - 8 : sodium - 9 : fil de suspension - 10 : nacelle - 11 : chambre surchauffée - 12 : puits thermométrique T_C - 13 : passage électrique étanche - 14 : anneau répartiteur pour contre-courant d'argon
a, b : four à deux enroulements

double viséecathétométrique.

Le réacteur proprement dit est en acier réfractaire NS 30* soudé à l'arc sous argon. Il est relié à la partie supérieure en verre par l'intermédiaire d'un rodage métallique refroidi par la circulation d'eau 5.

On remarque au sommet du tube à reflux un "anneau répartiteur" 14, percé de petits trous qui permettent d'établir un contre-courant d'argon protégeant le sodium lors des échanges de nacelle (cf paragraphe 4.2.3).

La nacelle contenant les échantillons, de même que son fil de suspension, est en nickel : ce métal présente l'avantage sur les aciers de ne pas se carburer. Le schéma 5 bis montre le dispositif qui permet de chauffer ce fil en dehors des pesées par passage d'un courant électrique : le courant arrive par la tige souple que l'on appuie sur l'étrier 3, jusqu'à ce que la nacelle soit en contact avec le puits thermométrique 12. Le courant traverse le fil et s'écoule vers la masse par ce puits.

La figure 6 montre l'implantation générale de la thermobalance.

Un robinet à fuite variable RFV monté en by-pass sur la canalisation de vide principale permet de modifier progressivement la pression d'argon dans l'appareil : celle-ci est mesurée à l'aide des manomètres à mercure (MM) et à phtalate de butyle (MP).

* Aciéries d'Ugine

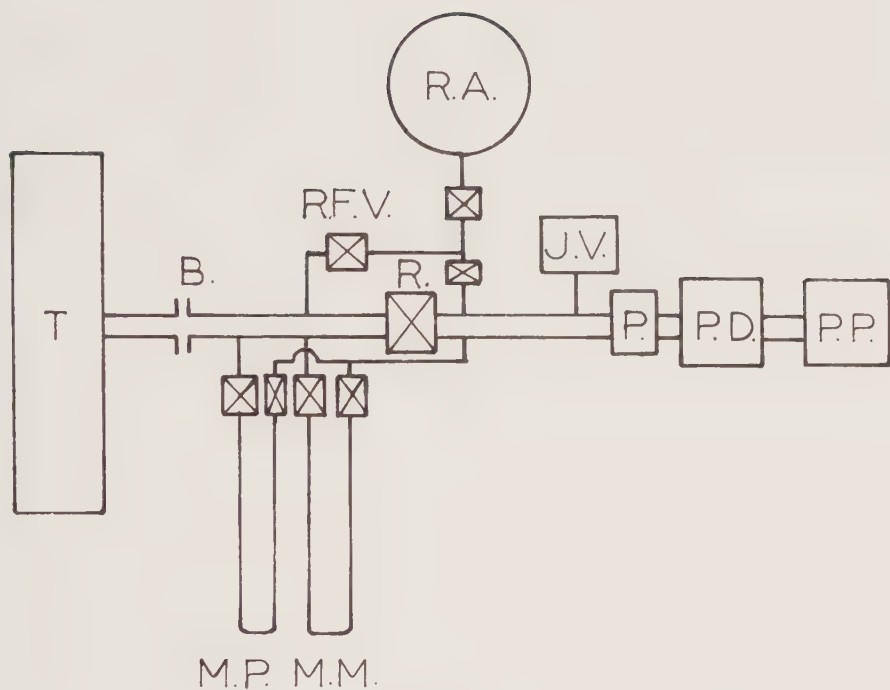


FIGURE 6

Implantation de la thermobalance à reflux

B : brides - J.V. : jauge à vide - M.M. : manomètre à mercure -
M.P. : manomètre à phtalate de butyle - P : piège à azote liquide
P.D. : pompe à diffusion de mercure - P.P. : pompe primaire
R. : robinet à large section - R.A. : réserve d'argon -
R.F.V. : robinet à fuite variable - T : thermobalance

Contrôle des températures

L'appareil est chauffé par un four à deux enroulements a, b.

L'enroulement supérieur, non régulé, est alimenté par un autotransformateur variable. Dans la mesure où la puissance injectée est suffisante, la température du sodium en ébullition se trouve contrôlée par la pression de l'argon.

L'enroulement inférieur du four est régulé de façon à maintenir la "chambre surchauffée" à la température fixe T_C .

La température du sodium est enregistrée à partir d'un thermocouple du type thermocoax à gaine d'acier inoxydable plongeant dans le métal, et celle du carbone à partir d'un thermocouple placé dans le puits 12. L'enregistreur utilisé est du type potentiométrique multivoie*.

D'autres températures sont également enregistrées, à différents niveaux du tube à reflux de façon à contrôler la marche de l'appareil.

4.2.3 - Mode opératoire

a) Introduction du sodium et des échantillons

Le sodium a été introduit dans l'appareil succes-

* modèle Philips PR 32/0

sivement soit à l'état "brut" (morceaux débarassés de leur oxyde), soit filtré, soit enfin distillé. C'est cette dernière technique qui va être décrite.

On descend au fond de l'appareil, au moyen du treuil 1, une nacelle contenant du sodium brut.

Après mise sous vide on porte l'appareil à 150°C : on poursuit le dégazage pendant plusieurs heures, jusqu'à l'obtention d'un vide de 10^{-4} à 10^{-5} Torr.

On procède alors à la distillation du sodium en le portant à 400°C sous une légère pression d'argon (10^{-1} Torr). Le régime de reflux s'installant, le sodium remplit le bouilleur.

Après refroidissement, on remonte la nacelle de distillation, on retire la partie supérieure en verre pour y substituer le dispositif de Mac Bain, auquel se trouve accrochée la nacelle contenant l'échantillon de carbone.

Pendant les quelques minutes que demande cette opération on protège le sodium en établissant un contre-courant d'argon au-dessus du tube à reflux, au travers de l'anneau répartiteur 14 (figure 5).

b) Expériences proprement dites

Après dégazage poussé, in situ, des carbones (20 h à 900-1000°C, sous 10^{-4} à 10^{-5} Torr, le sodium étant maintenu en-dessous de 150°C), on mesure l'élongation L_0 du peson de silice,

qui détermine la masse " m_0 " initiale de l'échantillon.

On trace ensuite, "point par point", les courbes isothermes de sorption, puis de désorption, en maintenant fixe la température du carbone et en faisant évoluer la pression du sodium chaque fois qu'un nouvel état d'équilibre est atteint. L'établissement des équilibres demande environ 8 heures à 600°C, et 2 heures à 800°C.

4.2.4 - Annexe I

Etude théorique du procédé d'ébullition sous reflux

La séparation des atmosphères de sodium et d'argon, au niveau du tube à reflux, vient de ce que la vitesse ascendante de la vapeur empêche toute rétro-diffusion de l'argon.

On ne peut cependant pas définir de "vitesse" pour la diffusion de l'argon dans le sodium : le flux Q de ce gaz est régi par la loi de Fick :

$$Q = k D \frac{dc}{dx} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} D = \text{diffusivité argon/sodium} \\ \frac{dc}{dx} = \text{gradient vertical de concentration} \\ \text{de l'argon} \end{array}$$

Le calcul complet du phénomène est très complexe. Nous proposons, en première approximation, le calcul simplifié suivant :

On suppose que la vitesse d'écoulement u des gaz

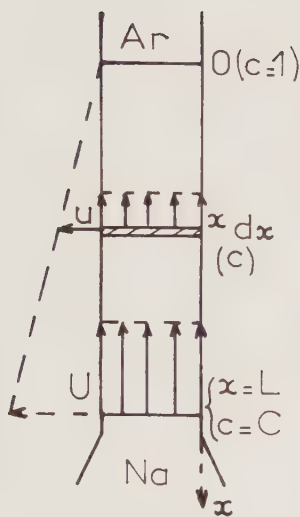


FIGURE 7

Modèle théorique du reflux

et les concentrations c , sont constantes dans une même section plane de reflux (profil "rectangulaire").

En régime stationnaire, la somme des flux de diffusion dans le sodium et d'écoulement d'ensemble de l'argon dans une section est nulle.

$$\text{soit} \quad D \cdot \frac{dc}{dx} + uc = 0$$

$$\text{ou} \quad \frac{dc}{c} = - \frac{u(x)}{D} dx$$

u est la vitesse d'écoulement d'ensemble du gaz, qui varie en fonction de la hauteur x dans le tube à reflux.

En admettant, pour simplifier, une loi linéaire pour la fonction $u(x)$. on a :

$$u(0) = 0$$

$$u(L) = U \quad \text{donc} \quad u = \frac{U}{L} \cdot x$$

Il vient
$$\frac{dc}{c} = - \frac{U}{LD} x \cdot dx$$

ce qui s'intègre en donnant
$$c = c_0 e^{-\frac{1}{2} \frac{U}{LD} x^2}$$

Condition aux limites : c_0 , concentration de l'argon en haut du reflux, est pratiquement égale à 1.

Donc la concentration C de l'argon en bas du reflux ($x = L$), dans le sodium, sera :

$$C = e^{-\frac{UL}{2D}} \quad (1)$$

Evaluation de la diffusivité D de l'argon dans le sodium

La théorie cinétique des gaz (54) permet d'évaluer la diffusivité mutuelle D_{12} de deux gaz 1 et 2 par :

$$D_{12} = K \cdot \frac{T}{P}^{3/2}$$

avec $K = \frac{3}{2\sqrt{2\pi}} \frac{k^{3/2}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \left(N \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{\frac{1}{2}}$

T = température absolue

P = pression

σ = diamètres atomiques

N = Nb d'Avogadro : $6,02 \cdot 10^{23}$

M = masses atomiques

k = cte de Boltzmann : $1,38 \cdot 10^{-16}$ CGS

On a ici :

$$\sigma_{Ar} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\sigma_{Na} = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

d'où K = 38

si D est exprimé en cm^2/s

T en °K

P en baryes

Ce qui donne, dans les cas extrêmes de fonctionnement du reflux

$$\text{à } 350^{\circ}\text{C, } P = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ Torr : } D = 5,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{à } 800^{\circ}\text{C, } P = 336 \text{ Torr : } D = 3 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Evaluation des vitesses ascensionnelles U nécessaires au maintien d'une bonne séparation

A partir de la relation (1) on peut déterminer la valeur de U correspondant à une concentration à l'équilibre d'argon dans le sodium inférieure à 1 ppm

$$C < 10^{-6} \text{ pour } e^{-\frac{UL}{2D}} < 10^{-6}$$

$$\text{soit } U > 28 \frac{D}{L}$$

En estimant la longueur L effective de reflux à 5 cm il est nécessaire d'avoir, dans les cas extrêmes, des vitesses U respectivement supérieures à :

$$\begin{array}{lll} U > 300 \text{ m/s} & \text{pour } D = 5,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{s} & (350^{\circ}\text{C ; } 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}) \\ U > 17 \text{ cm/s} & \text{pour } D = 3 \text{ cm}^2/\text{s} & (800^{\circ}\text{C ; } 336 \text{ Torr}) \end{array}$$

Il est aisé de calculer les débits volumiques de sodium correspondants (section d'écoulement : $3,8 \text{ cm}^2$), d'en déduire les débits massiques et de là, à partir des chaleurs de vaporisation du métal (24 et 21 Kcal/atg, à 350 et 800°C, d'après 58) de calculer la puissance consommée par le bouilleur.

Ainsi

à 350°C, on doit vaporiser $2,5 \cdot 10^{-4}$ atg/sec
à 800°C, $3,2 \cdot 10^{-4}$ atg/sec

ce qui correspond aux puissances respectives 25 et 28 watts.

Remarques

a) La puissance effectivement consommée pour l'ébullition du métal peut être approchée, expérimentalement, en faisant la différence entre la puissance électrique consommée par le four pendant la marche à reflux et pendant le maintien à la même température en l'absence de sodium.

La surpuissance de 25 watts théoriquement nécessaire correspond à un régime d'ébullition très doux.

b) L'approche théorique que nous avons proposée constitue une approximation très grossière des phénomènes. Elle nous a cependant permis d'estimer que :

- la surpuissance à fournir au bouilleur ne doit pas être beaucoup modifiée, en fonction des conditions de marche.

- à basse pression, la vitesse ascensionnelle du sodium est importante. C'est là que la poussée visqueuse parasite sur le fil de suspension de la nacelle perturbe le plus les pesées (paragraphe 4.2.5).

Justification expérimentale

Plusieurs faits expérimentaux mettent en évidence

la séparation effective des atmosphères de sodium et d'argon.

On constate après plusieurs mois de fonctionnement continu, qu'il n'y a pas de dépôt de sodium dans la partie supérieure en verre de l'appareil.

- L'absence d'argon dans le sodium est plus difficile à prouver. On constate cependant que :

Lorsque l'on introduit (ou prélève) une quantité connue d'argon, la variation consécutive de pression correspond à l'expansion du gaz dans le seul volume supérieure de l'appareil. La précision de ce contrôle ne dépasse pas 1 à 2 % par suite de fluctuations dans le niveau du reflux.

Des modifications importantes de la température inférieure de l'appareil (350° à 1000°C par exemple) ne sont suivies d'aucune variation de la pression de l'argon, contrairement à ce qui se passerait si des quantités notables de ce gaz étaient diluées dans le sodium.

4.2.5 - Annexe II : Calculs d'erreurs

4.2.5.1 - Evaluation des gains de masse Δm

Les gains de masse Δm sont calculés en multipliant les accroissements de longueur ($L - L_0$) du peson par la rigidité K du peson, supposée constante.

K a été déterminé par étalonnage, à la température moyenne d'utilisation du peson (23°C)

$K = 28,5 \text{ mg/mm}$ (dernière série d'expériences) :

$$\Delta m = K (L - L_0)$$

Plus exactement, on a :

$$\Delta m = K' (L - L_0) + \frac{P_p}{g}$$

P_p = poussées parasites

K' = valeur de K à la température des mesures

ce qui se traduit, pour les incertitudes i , par :

$$i(\Delta m) = 2 K i(L) + 2 L i(K) + \frac{P_p}{g}$$

(L = élongation du peson sous la charge totale suspendue)

Ces trois termes d'incertitude vont être examinés successivement

a) Incrtitude relative à l'élongation du peson

L'incertitude sur l'élongation du peson est :

$$i(L) = \pm 5/100 \text{ mm}$$

d'où

$$2 K i(L) = \pm 3 \text{ mg}$$

b) Incrtitude relative à la variation de rigidité du peson

La rigidité d'un peson en verre de silice varie avec

la température suivant une loi du type

$$K' = K (1 + \alpha \theta) \quad \alpha = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ degré}^{-1} \text{ selon Ernsberger (60)}$$

La température du peson, non thermostaté, variait de $\pm 2^\circ\text{C}$ autour de la température d'étalonnage (23°C).

L'incertitude $i(K)$ est donc :

$$i(K) = K \cdot \alpha \Delta \theta$$

$$i(K) \neq 9 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mm} \quad (K = 28,5 \text{ mg/mm})$$

Ce qui donne, pour une charge moyenne de 10 g ($L = 350 \text{ mm}$),

$$\underline{2 \text{ Li } (K) = + 6 \text{ mg}}$$

c) Incertainitude due aux poussées parasites

La longueur L_0 du peson, correspond à la masse m_0 initiale de l'échantillon dégazé, a été mesurée sous vide et à la température ambiante.

Il apparaît lors du fonctionnement de l'appareil plusieurs poussées parasites qui introduisent des erreurs systématiques P_p/g .

Poussée d'Archimède

Les volumes immergés dans l'argon sont petits en comparaison de ceux immergés dans les vapeurs de sodium.

La densité d de la vapeur de sodium est maximale lors de la saturation à température élevée :

$$\text{En effet, on peut écrire : } d = d_0 \cdot \frac{T_0}{P_0} \cdot \frac{P}{T}$$

alors que la pression P à la saturation est liée à la température T par

$$\text{Log } P \text{ (atm)} = 4,521 - \frac{5220}{T} \quad (58, \text{ p } 399)$$

On démontre aisément que d (T) est une fonction croissante de T dans l'intervalle 300-800°C.

A 800°C, pour 337 Torr, d prend sa valeur maximale $d_m \neq 0,116 \text{ mg/cm}^3$.

La poussée exercée, vers le haut, sur l'échantillon et la nacelle, dont le volume est voisin de 5 cm^3 , est donc de l'ordre de $\frac{P_A}{g} = 0,6 \text{ mg}$

Cette poussée est négligeable, compte-tenu des autres incertitudes.

- Poussée visqueuse du flux gazeux sur le fil

Le fil de nickel ($\varnothing = 0,2 \text{ mm}$) auquel est accrochée la nacelle subit de la part des vapeurs ascendantes, dans le tube à reflux, une poussée visqueuse difficilement calculable.

Cette poussée est une fonction croissante de la viscosité et de la vitesse des gaz.

Viscosité

La viscosité varie relativement peu avec les paramètres expérimentaux : elle est indépendante de la pression et varie approximativement comme la racine carrée de la température absolue, ce qui ne représente, entre 300°C et 800°C, qu'une varia-

tion de 40 %.

Vitesses des gaz

La distribution des vitesses ascendantes du flux gazeux dans le tube à reflux est difficile à préciser.

L'évaluation faite précédemment, à partir de la surpuissance moyenne à fournir au bouilleur pour obtenir une bonne séparation des atmosphères de sodium et d'argon, conduisait à estimer la vitesse moyenne de la vapeur en bas du reflux à

- quelques centaines de m/s à 0,1 Torr (350°C)
- quelques dizaines de cm/s à 350 Torr (800°C) (paragraphe 4.2.4.)

C'est donc à faible pression que la poussée des gaz est la plus marquée. Ceci a été vérifié expérimentalement, lors d'essais "nacelle vide".

A 0,1 Torr on a expérimentalement observé des poussées de l'ordre de 40 mg.

Cette poussée ne se manifeste plus guère, au-delà de quelques Torr.

Poussées magnétiques

L'induction produite par le passage du courant dans le four provoque une poussée importante sur la nacelle de Nickel en-dessous du point de Curie de ce métal (340°C). En fait on ne travaille jamais avec une température T_C aussi basse.

Au-delà, les effets magnétiques ne sont plus sensibles.

Poussées thermomoléculaires

En cours de dégazage, il a été observé une poussée verticale de quelques mg que l'on explique par un effet thermomoléculaire :

Lorsque leur libre parcours moyen est grand, les molécules gazeuses qui frappent le fond de la nacelle sont plus chaudes que celles qui heurtent le dessus. En effet, les premières molécules proviennent du fond du réacteur, porté à 1000°C, alors que les secondes viennent du bouilleur qui se trouve à 150°C.

Dans les conditions normales d'utilisation cette poussée ne se manifeste pas, le libre parcours étant très petit.

d) Conclusion

En dehors du domaine des très faibles pressions ($P < 1$ Torr), où se manifestent une poussée visqueuse des gaz et éventuellement des effets thermomoléculaires, l'incertitude sur les gains de masse Δm se réduit aux incertitudes de pesée soit :

$$\underline{i \quad (\Delta m) \quad \neq \pm \quad 10 \text{ mg}}$$

Cette incertitude est relativement faible devant les masses m_o utilisées (7 g en moyenne).

4.2.5.2 - Evaluation de la pression relative P/P_0

$$\frac{i(P/P_0)}{P/P_0} = \frac{i(P)}{P} + \frac{i(P_0)}{P_0}$$

a - Incertitude sur la pression P

P est mesurée :

- sur le manomètre à phtalate de butyle, pour P 40 Torr, avec une incertitude

$$i(P) = \pm 0,03 \text{ Torr}$$

- sur le manomètre à mercure, pour P 40 Torr, avec l'incertitude

$$i(P) = \pm 0,5 \text{ Torr}$$

On vérifie en permanence que la pression P correspond effectivement, sur les tables (58), à la température d'ébullition du sodium dans le bouilleur.

b - Incertitude sur la pression P_0

La pression P_0 est déterminée sur les tables (58) à partir des températures T_c enregistrées.

L'incertitude sur l'enregistrement de la f.e.m du thermocouple situé dans le puits thermométrique est de $\pm 0,12 \text{ mV}$, soit $\pm 3^\circ\text{C}$.

Une erreur systématique plus importante peut se produire lorsque le réacteur est soumis à un fort gradient thermique ($T_c \gg T_{Na}$), par suite d'un décalage entre la température réelle du carbone et celle du puits : on pense que ce décalage ne dépasse

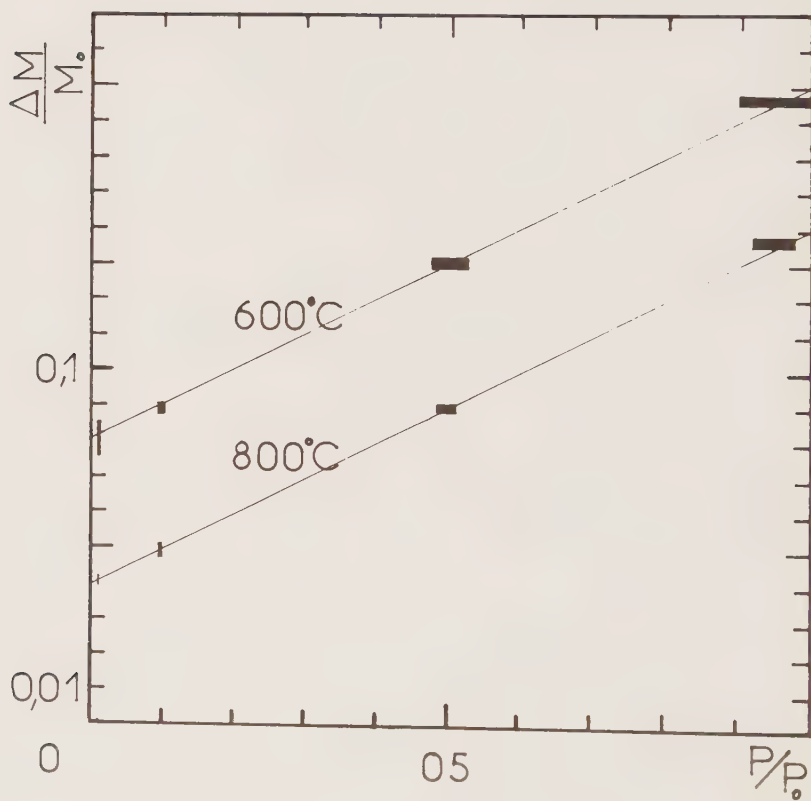


FIGURE 8

Isothermes thermogravimétriques - Rectangles d'erreurs à 600 et 800°C

pas, dans les cas les plus défavorables, 10°C.

L'incertitude de $\pm 3^\circ\text{C}$ sur T_c conduit aux incertitudes relatives

$$\frac{i(P_o)}{P_o} = \pm 0,05 \text{ à } 600^\circ\text{C}$$

et

$$\frac{i(P_o)}{P_o} = \pm 0,03 \text{ à } 800^\circ\text{C}$$

4.2.5.3 - Conclusion : rectangles d'erreurs

Les incertitudes précédemment évaluées sont représentées sur la figure 8 à l'échelle ordinaire des diagrammes d'isothermes, d'après les valeurs calculées sur le tableau suivant :

P/P _o :		10 ⁻²	10 ⁻¹	0,5	1
600°C	i (P/P _o) × 10 ³ =	1,5	5	25	50
	i (ΔM/M _o) × 10 ³ =	5	1,5	1,5	1,5
800°C	i (P/P _o) × 10 ³ =	0,4	3	15	30
	i (ΔM/M _o) × 10 ³ =	1,5	1,5	1,5	1,5

M_o = 7 g en moyenne

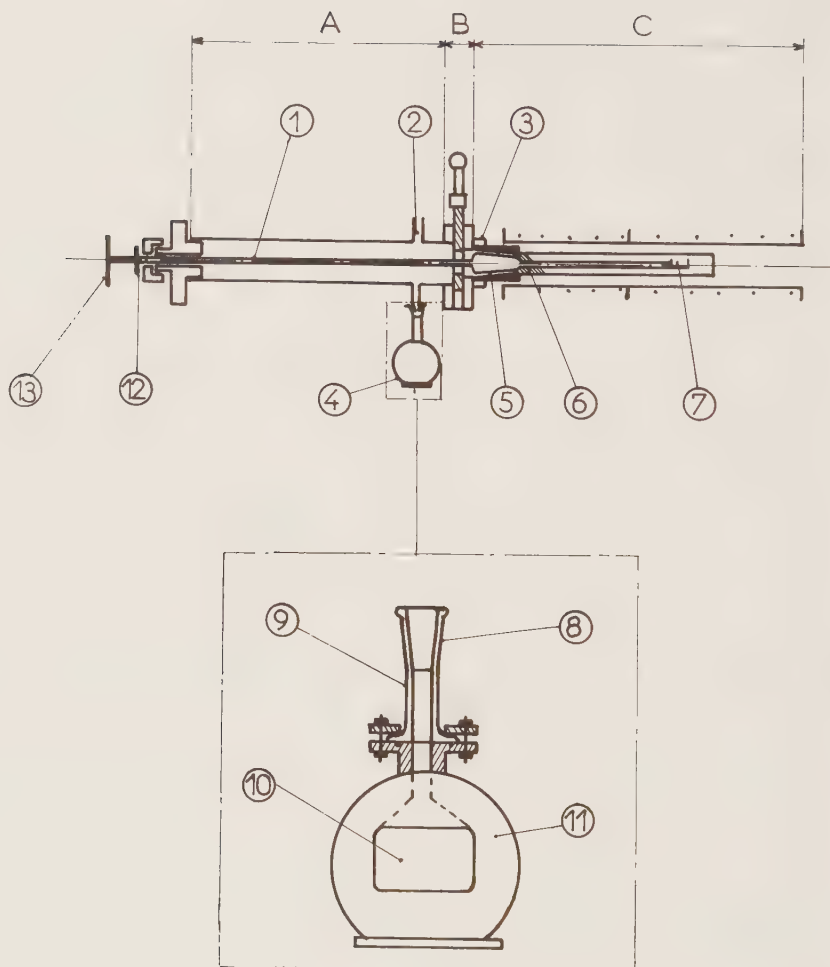


FIGURE 9

Appareil statique de préparation

A : sas à vide - B : vanne à tiroir - C : réacteur - 1 : piston
 2 : sortie vers le vide - 3 : refroidissement par eau - 4 : cellule dif-
 fractométrique - 5 : rodage métallique creux - 6 : sodium - 7 : nacelle
 porte-échantillon - 8 : rodage en pyrex - 9 : tube pyrex pour scellement
 10 : plaque de beryllium perméable au rayonnement X - 11 : corps en acier
 inoxydable - 12 : dispositif d'étanchéité presse-étoupe, avec prévide -
 13 : écrou de déblocage

4.3 - Tube statique de préparation

4.3.1 - Principe (figure 9)

L'appareil fonctionne, à la façon d'un tube à deux boules classique, sur le principe de la paroi froide.

Le carbone est maintenu à la température T_C dans la nacelle 7 au sein d'une atmosphère de sodium dont la pression P est déterminée par l'équilibre liquide-vapeur à l'extrémité "froide" 6 du tube, qui se trouve à la température T_M .

Le sas A permet d'une part, avant réaction, de vider le tube réacteur de tous gaz étrangers et d'autre part, après réaction, de récupérer les produits à l'abri de l'air, sous vide.

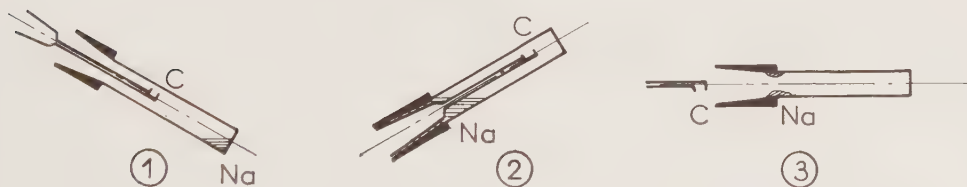


FIGURE 9 BIS

Appareil statique de préparation : Positions de travail .

I - dégazages - II - réaction - III - extraction

Pendant la réaction, l'étanchéité entre le tube et le sas est obtenue par la formation d'un joint de sodium solide à l'extrémité refroidie 5 du cône obturateur.

4.3.2 - Description

Le tube réacteur et le piston sont réalisés en acier réfractaire (NS 30).

La nacelle 7 est en nickel.

Le sas est formé d'un tube de pyrex reposant sur une carcasse rigide d'acier inoxyable.

Cette carcasse, qui comprend le dispositif presse-étoupe 12, sert d'appui au boulon de déblocage 13 lors de l'arrachage du joint de sodium.

L'ensemble de l'appareil, mobile autour d'un axe horizontal (normal au plan de la figure), est relié, en 2, aux installations fixes de pompage par une canalisation flexible en tom-bac.

On obtient sans difficulté un vide dynamique supérieur à 10^{-4} Torr (pompe à diffusion de mercure et piège à air liquide).

Le tube réacteur est chauffé par un four à deux enroulements régulés de façon indépendante.

Contrôle des températures

Les températures du sodium et du carbone sont enre-

gistrées à partir de deux thermocouples placés à l'intérieur du piston mobile.

On estime qu'elles sont connues avec une incertitude de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Cellule de diffraction des R.X.

La cellule métallique 4 comporte une fenêtre en beryllium 10 ($e = 1/10$ mm) perméable aux rayons X. Le produit se trouve étalé, sur une épaisseur inférieure au mm, entre cette fenêtre et une plaque de plexiglass qui permet de contrôler le remplissage.

La cellule est étanche au vide. Elle s'adapte sur le goniomètre de l'appareil de diffractométrie.

4.3.3 - Mode opératoire

a - Introduction du sodium

Sodium brut : lorsque les réactions ne sont pas sensibles à la présence de traces d'impuretés (carbones non graphités), le sodium est le plus souvent introduit directement, sous forme de morceaux débarassés de leur couche d'oxyde, dans le tube que l'on met rapidement sous vide.

Sodium filtré : un appareil annexe (figure 10) permet d'introduire dans le tube réacteur du sodium filtré.

Le tube réacteur R muni de sa vanne à tiroir VAT

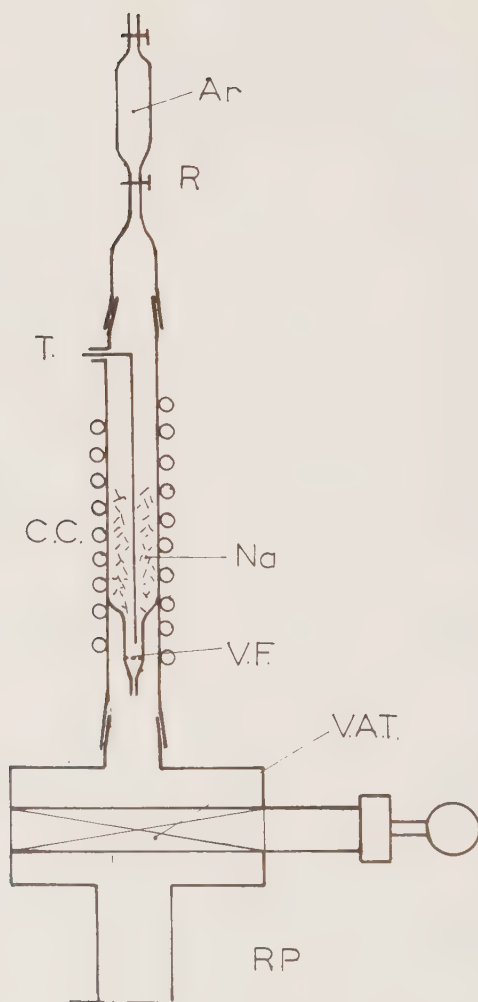


FIGURE 10

Dispositif annexe de filtration du sodium

Ar : réserve d'argon - C.C. : cordon chauffant - Na : sodium brut

R : robinet - R.P. : réacteur de préparation - V.A.T. : vanne à tiroir

V.F. : verre fritté

est fixé sous l'appareil. On établit le vide dans l'ensemble de l'appareil, puis on fond le sodium.

La manoeuvre du robinet R, en libérant une légère pression d'argon, provoque le passage du sodium à travers le verre fritté. Le sodium est projeté au fond du tube réacteur.

Lorsque tout le sodium est filtré, on ferme la vanne à tiroir. On démonte le tube réacteur et sa vanne pour les monter sur le sas de l'appareil principal, qui se trouve incliné en position I (figure 9 bis).

On ouvre la vanne à tiroir après établissement d'un bon vide dans le sas.

b - Dégazages

En début d'expérience le carbone, contenu dans la nacelle, est dégazé en position I.

Le carbone est porté à 800°C tandis que l'on maintient le sodium, au fond du tube, en dessous de 200°C pour éviter toute distillation intempestive. A cette température le métal perd, s'il est impur, une grande partie de son hydrogène (paragraphe 2.2.1).

c - Résultats

Après avoir poussé le cône obturateur, on place l'appareil en position II. Le sodium forme joint.

On affiche sur les régulateurs les températures de

travail T_{Na} et T_c .

On maintient ce régime pendant 24 heures (ou plus) puis on refroidit rapidement le tube en enlevant le four, de façon à "tremper" les produits formés.

d - Extraction des produits

Lorsque le sodium s'est solidifié, on place le tube en position horizontale III et, au moyen de l'écrou de déblocage 13, on arrache le joint de sodium.

On amène la nacelle au-dessus de la cellule radio-cristallographique pour y renverser le produit. La cellule est séparée de l'appareil par scellement sous vide en 9, au-dessous du rodage de pyrex.

La cellule de diffraction X peut être remplacée par tout autre dispositif particulier.

5. SORPTION DU SODIUM PAR LES CARBONES DURS

5.1 - Echantillons

L'étude a principalement porté sur :

* - trois coques de saccharose : échantillons du GFEC
de HTT 1000, 1500 et 2000°C.

- deux carbones vitreux : échantillons commerciaux
de HTT 1000 et 2500°C (V 10 et V 25, Le Carbone Lorraine)

- un coke d'anthracite, qui sera considéré séparément (paragraphe 5.8).

5.2 - Observations générales

Les essais préliminaires d'analyse thermique (paragraphe 3.5.2) ont montré qu'une éprouvette de carbone dur** était mouillée vers 400 et 500°C par le sodium, avec dégagement de chaleur, et qu'il s'ensuivait une rétention appréciable de sodium. L'éprouvette n'était cependant pas désagrégée.

La non-désagrégation des carbones durs par le sodium se trouve confirmée par le comportement des carbones vitreux : des plaquettes géométriquement bien définies de ce carbone, soumises aux vapeurs saturantes de sodium ($P/P_0 = 0,8$; $T_c = 600^\circ\text{C}$),

* H.T.T. : plus Haute Température de Traitement

** Carbone Industriel non défini.

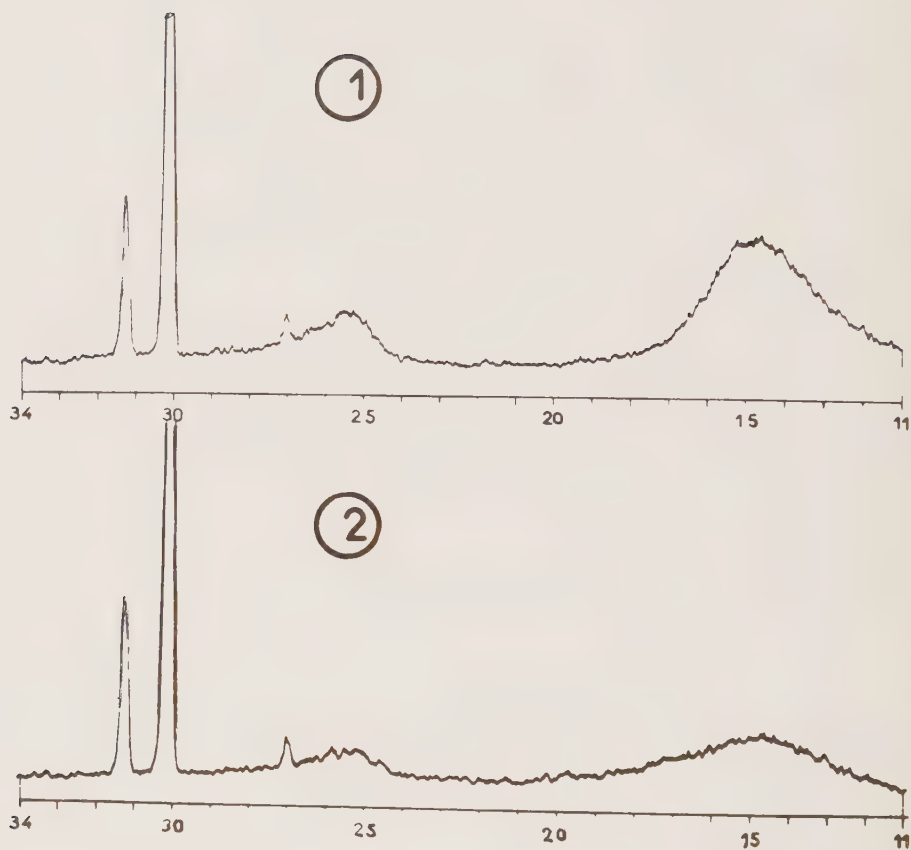


FIGURE 11

Diffractogrammes de R.X., cokes durs

- 1 - Coke de saccharose 2000°C : état initial
 2 - " " " : ayant sorbé 10 % de sodium

retiennent d'importantes quantités de métal (18 % en poids) sans subir de déformations décelables au palmer (précision de $\pm 0,01$ mm, pour une épaisseur de 2 mm). Les plaquettes ne prennent aucune coloration.

Les plaquettes chargées en sodium sont étonnamment inertes : elles ne réagissent que très lentement à l'eau bouillante. Laissées à l'atmosphère, elles ne se recouvrent d'efflorescences de soude qu'après plusieurs mois.

On pourrait penser que le sodium s'y trouve fortement lié. Ce n'est pas le cas : les courbes thermogravimétriques ne montrent à 600°C aucune stabilité particulière des produits de sorption. Notre explication sera plutôt que le sodium se trouve protégé, à basse température, dans une porosité inaccessible à l'eau ou à l'oxygène (paragraphe 5.6).

L'absence de déformation macroscopique lors de la sorption laisse présager que celle-ci n'est pas de l'insertion. Il convient néanmoins de vérifier le fait par voie radiocristallographique.

5.3 - Examen radiocristallographique

Les carbones durs, qui sont très mal organisés, donnent des diffractogrammes de R.X. diffus.

Deux "massifs" apparaissent autour des angles correspondant aux réflexions (002) d'une part, (100) et (110) d'autre part, du graphite* (cf figure 11, diffractogramme du coke

* Réflexions se plaçant respectivement pour le graphite aux angles 15,47°, 24,95° et 26,15° (ray. K_{α} du cobalt)

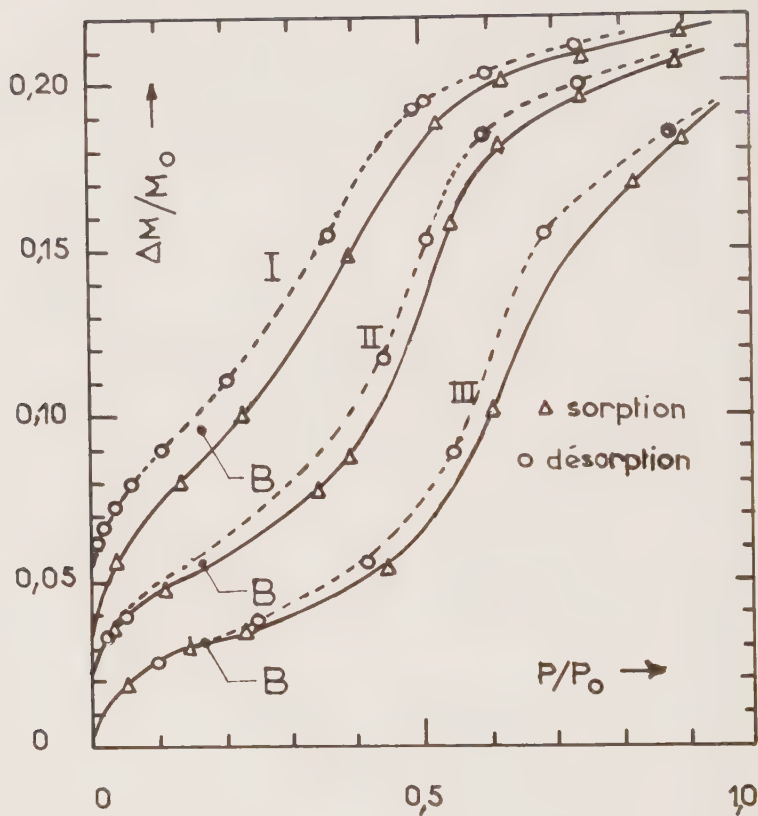


FIGURE 12

Isothermes 600°C de sorption du sodium - cokes de saccharose

I - Coke 1000°C - II - Coke 1500°C - III - Coke 2000°C
 B : point B.E.T. de formation de la monocouche d'adsorption

de saccharose 2000°C, état initial).

Le profil de ces massifs a été étudié par les cristallographes, en particulier Warren (50), R.E. Franklin (51), etc...

Les diffractogrammes des mêmes échantillons saturés en sodium présentent peu de modifications par rapport aux diagrammes primitifs.

La position des massifs est inchangée. On note seulement un affaiblissement de leur intensité par rapport au fond continu (cf, figure 11, le diffractogramme du coke de saccharose 2000°C ayant sorbé 10 % de sodium.)

Ceci montre qu'il n'y a effectivement pas de phénomène sensible d'insertion. La diminution d'intensité des réflexions peut s'expliquer par le pouvoir absorbant du sodium condensé dans la microporosité sous une forme désorganisée.

5.4 - Etude thermogravimétrique

Les isothermes de sorption-désorption présentent toutes la même allure sigmoïdale avec une hystérèse (figures 12, 13).

Il n'y a pas de différence significative entre les isothermes obtenues à 600 et 800°C, vues les incertitudes expérimentales : on observe seulement un rétrécissement de l'hystérèse (figure 14).

Ceci signifie que les chaleurs isostériques de sorption sont petites devant la chaleur de condensation du métal.

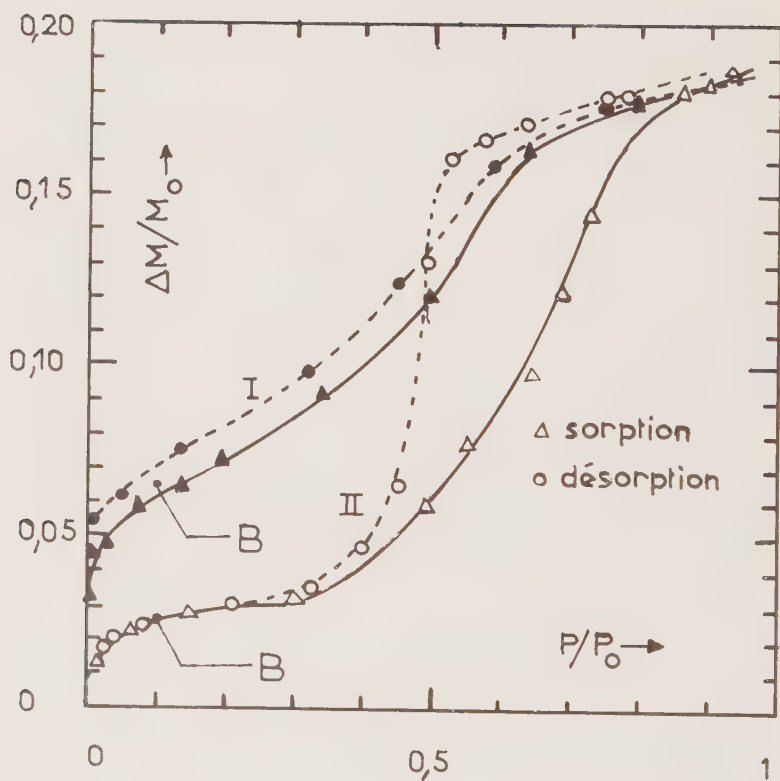


FIGURE 13

Isothermes 600°C de sorption du sodium - Carbones vitreux
 I - Carbone 1000°C - II - Carbone 2500°C

Les courbes obtenues sont tout à fait reproductibles : elles ne sont sensibles ni à la présence d'impuretés, ni aux conditions de dégazage.

La forme de ces isothermes rappelle nettement les isothermes IV de la classification B.E.T. qui correspondent à de l'adsorption multicouche limitée par le diamètre des pores. La diffraction des R.X. ayant permis d'exclure l'hypothèse de l'insertion, il nous a paru raisonnable de tenter une interprétation quantitative de l'adsorption.

5.5 - Interprétation B.E.T. des isothermes

Le modèle B.E.T. a été élaboré pour représenter les phénomènes de physisorption à basse température. Il repose essentiellement sur deux hypothèses :

- par opposition à la "chimisorption", la "physisorption" est parfaitement réversible. Elle ne fait intervenir que des énergies de liaison faibles, du type Van der Waals.

- les molécules gazeuses s'adsorbent ou se désorbent indifféremment sur les sites occupés ou non : ce qui revient à dire que l'énergie E_1 d'adsorption de la première couche de gaz est voisine de l'énergie E_L de condensation.

Dans le cas de l'adsorption à basse température d'un gaz rare, tel que du krypton, sur les carbones, on considère comme petite une énergie ($E_1 - E_L$) égale à 1 kcal/mole, bien que la chaleur de condensation E_L du gaz ne soit elle-même que de 2,6 kcal/mole.

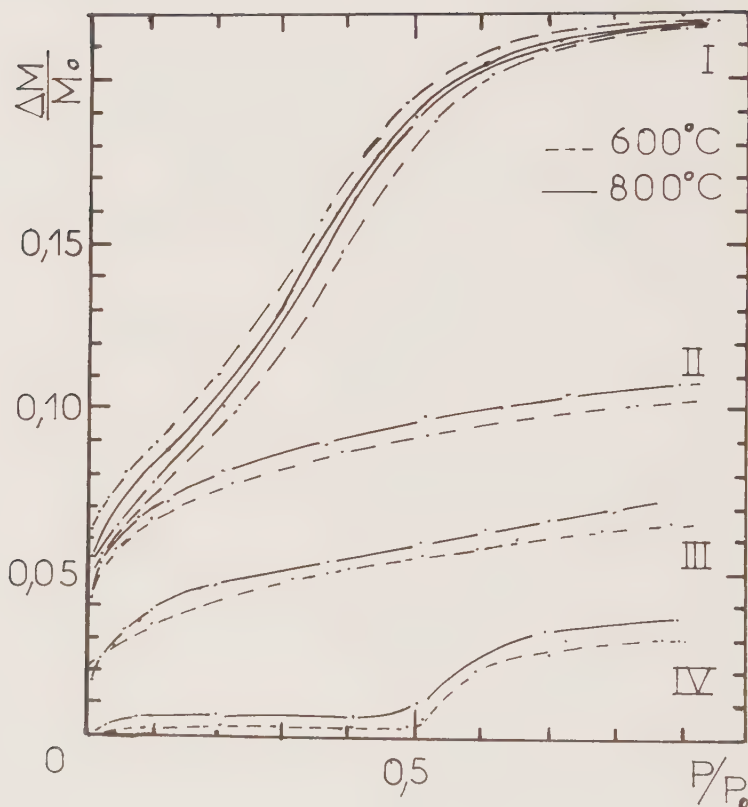


FIGURE 14

Comparaison des isothermes de sorption 600°C et 800°C

I - Coke de saccharose 1000°C

II - Coke de pétrole 1250°C

III - Coke de pétrole 1600°C

IV - Graphite de Ceylan

(cf réserves note page 60)

Or la chaleur de condensation des métaux alcalins est beaucoup plus grande :

$$E_L (\text{Na}) = 21 \text{ kcal/mole}$$

Il nous semble donc que la valeur probable de $E_1 - E_L$ lors de l'adsorption : 6 à 7 kcal/mole (cf. 5.6) peut être comparativement considérée comme petite.

Ainsi, bien que l'on ne puisse qualifier de physisorption l'adsorption à température élevée du sodium par les carbones, nous pensons que d'une part le caractère réversible de la sorption, d'autre part l'énergie relativement faible des liaisons carbone-sodium en comparaison de l'énergie d'agitation thermique du gaz, sont compatibles avec les hypothèses fondamentales de la théorie B.E.T.

Le traitement B.E.T. des isothermes de sorption conduit effectivement à des droites dans l'intervalle de pression $0,02 < P/P_0 < 0,3$ (figure 15; calculs : annexe paragraphe 5.9).

Ces droites permettent de préciser le point "B" de formation de la monocouche statistique.

Pour en déduire la surface carbonée recouverte, il est nécessaire de connaître l'encombrement de l'atome de sodium.

Une incertitude apparaît à ce niveau, consécutive à l'hypothèse d'une ionisation partielle du métal que nous serons amenés à faire. Nous avons choisi une valeur moyenne, correspondant au recouvrement de $5 \text{ m}^2/\text{mg}$.

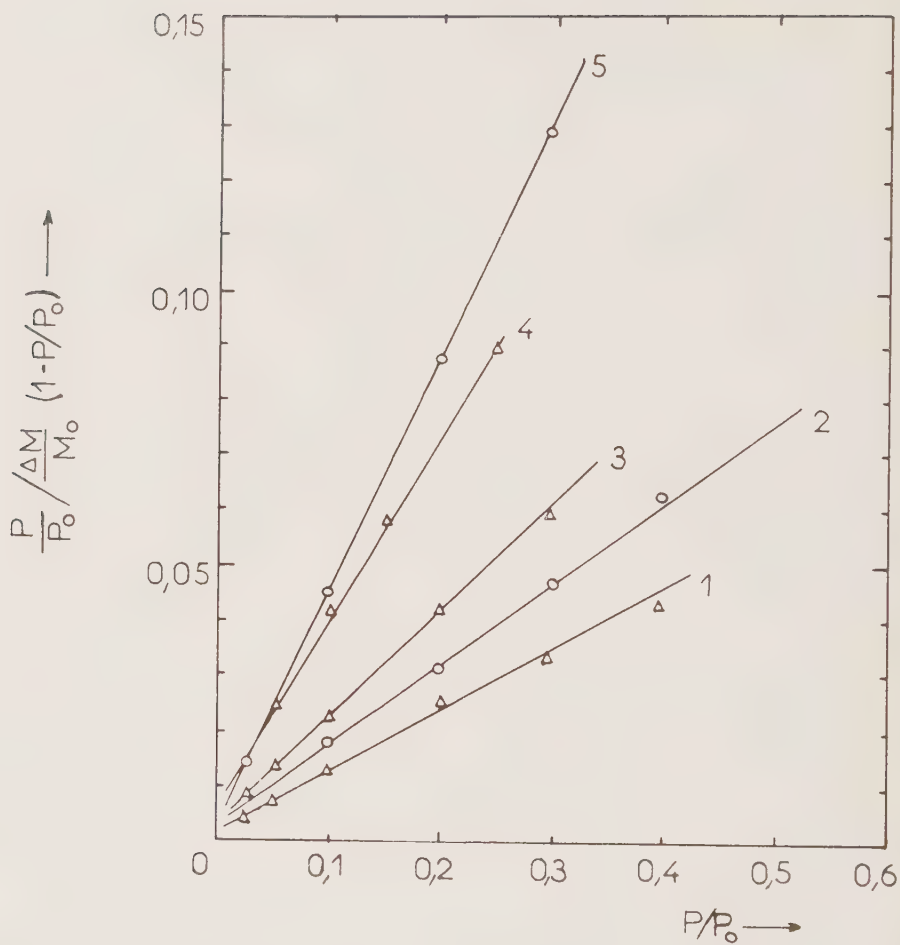


FIGURE 15

Représentation B.E.T. des isothermes 600°C de sorption du sodium par les carbones durs

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 - coke de saccharose 1000°C | 2 - Carbone vitreux 1000°C |
| 3 - coke de saccharose 1500°C | 4 - Coke de saccharose 2000°C |
| 5 - Carbone vitreux 2500°C | |

Les résultats des calculs B.E.T. pour les divers échantillons figurent sur le tableau III : surfaces spécifiques, chaleur excédentaire d'adsorption $E_1 - E_L$. Ce dernier résultat est assez douteux, mais son ordre de grandeur est intéressant à connaître.

5.6 - Discussion : caractères particuliers des couches de sodium adsorbé

Le tableau III montre que les aires calculées à partir de l'adsorption de sodium sont, dans tous les cas, en contradiction avec les aires B.E.T. classiques, déterminées par adsorption de Kr à -195°C : les premières sont de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, les secondes de $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

L'accord est un peu meilleur, dans le cas du coke de saccharose 1000°C , avec les aires mesurées à -80°C (adsorption de CO_2) et à 30°C (adsorption de H_2O).

Ces aires n'en sont pas moins vraisemblables, si on considère les aires totales des échantillons, déterminables par diffusion centrale des R.X. : ces aires sont pour la plupart des carbones durs de plusieurs centaines de $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$

Ceci nous amène à considérer que :

A haute température le sodium est susceptible de recouvrir une importante partie de la surface "interne", ordinairement inaccessible, des carbones.

Le volume considérable de sodium absorbé, sans gonflement, à la saturation par les carbones durs confirme ce point

Tableau III

Cokes durs - Données physiques - Adsorption du sodium

Echantillons	S. spécifiques ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)		V. spécifiques ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)			Adsorption du sodium			
	B.E.T, divers	R.X. (5)	pycno. (6)	crist.	poroux fermé	M_m/M_o %	$E_1 - E_L$ kcal/atg	S $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{sat.}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Saccharose 1000	0,5 (1) 90 (3) 120 (4)	497	0,675	0,490	0,185	9,4	(6,3)	470	0,27
" 1500	2,1 (1) 2,4 (3)	705	0,694 0,467*	0,480	0,214	5,4	(7,2)	270	0,26
" 2000	0,3 (1)	568	0,685	0,465	0,220	3,1	(7,1)	155	0,24
Vitreux 1000	0,1 (2)	546	0,680	0,488	0,192	6,5	(6,9)	325	0,230
" 2500	0,2 (2)	465	0,694	0,455	0,239	2,4	(8,1)	120	0,235
Anthracite 1650	1,0 (1)	260	0,571	0,459	0,112	5,0		(250)	(0,18)

(1) Adsorption de krypton à -195°C (Prof. X. Duval, Nancy)

(2) D'après F. Girard et H. Guérin - Comm. orale Soc. Chim. Fr. Paris 8.12.67

(3) Adsorption CO_2 à -80°C (Prof. M. Bastick, Nancy)(4) Adsorption H_2O à 30°C (M. Chiche, CERCHAR)

(5) Diffusion centrale des R.X. (B. Carton, 62, p. 10 : mesures effectuées en collaboration avec MM. Perret et Ruland, ERA Bruxelles).

(6) Déplacement d'hélium, à la température ambiante

(*) Déplacement d'hélium, à 300°C (J. Wéber et M. Bastick, 42.)

de vue : ce volume semble précisément correspondre de façon générale au volume microporeux "fermé" des échantillons*.

Comment expliquer, vue la différence défavorable des diamètres atomiques,** la diffusion du sodium dans une porosité inaccessible à l'hélium ?

Il faut d'abord considérer que le sodium est adsorbé à 600°C, alors que les mesures pycnométriques à l'hélium ont été ordinairement faites à l'ambiante :

des mesures à 300°C, dues à Weber et M. Bastick (42), montrent en fait que l'hélium pénètre alors dans la majeure partie de la porosité du coke de saccharose GFEC 1500°C (tableau III).

Entre les basses températures et l'ambiante il est très courant d'observer, sur les tamis moléculaires, des variations considérables* d'accessibilité. Il n'est qu'à considérer l'évolution des aires mesurées, pour le coke de saccharose 1000°C, à - 195, - 80 et 30°C (tableau III).

On explique ces variations par l'influence de la température sur la cinétique de diffusion des vapeurs dans un réseau de pores étroits (41).

* En première approximation la porosité "fermée" est évaluée en faisant la différence entre les volumes spécifiques pycnométrique et cristallographique : ce dernier volume est calculé en multipliant le volume spécifique du graphite par le rapport des distances interplanaires d_i .

$$v_c (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) = 0,440 \frac{d_i (\text{\AA})}{3,354}$$

** $\phi (\text{Na}) = 3,7 \text{ \AA}$, $\phi (\text{Ar}) = 2,6 \text{ \AA}$

L'élévation de la température ne paraît cependant pas pouvoir expliquer, à elle seule, l'étonnante pénétration du sodium dans les carbones. Il nous semble que le métal doit s'adsorber selon un processus particulier, proche de celui de l'insertion.

Supposons que la première couche de sodium s'adsorbe en s'ionisant partiellement, comme le font les couches de métal qui s'insère :

Sachant que dans un composé d'insertion le sodium se répand entre des feuillets graphitiques à peine écartés de $1,20 \text{ \AA}^{\circ}$, on comprendrait que le métal adsorbé puisse pareillement migrer à travers des pores très étroits ; la préexistence des pores différenciant seule le deuxième processus du premier (cf. figure 2 p 23).

Cette hypothèse rendrait par ailleurs compte du caractère sélectif de l'adsorption des métaux par les carbones.

Des expériences annexes nous ont en effet montré que les métaux volatils tels que le cadmium (**) ou le mercure (***) ne s'adsorbaient pas :

Ceci s'expliquerait par le caractère moins ionisable de ces métaux.

* $4,55 - 3,35 \text{ \AA}^{\circ}$ - Données de Asher (11)

** Communication privée de M. CHICHE - CERCHAR

*** Expérience réalisée au laboratoire

L'hypothèse d'un tel type de "chimisorption" demeure-t-elle cependant compatible avec la théorie B.E.T. ?

Nous pensons que oui.

L'ionisation partielle de la première couche adsorbée :

- d'une part, ne s'oppose pas au caractère réversible de la sorption;

les réactions d'insertion sont elles-mêmes totalement réversibles.

- d'autre part, n'implique pas des énergies de liaison très différentes de celles calculées par la méthode B.E.T. :

la théorie B.E.T. conduit à la valeur $E_1 - E_L \neq 6 \text{ à } 7 \text{ kcal/atg}$ (paragraphe 5.9).

On ne connaît pas précisément les énergies de formation des composés d'insertion du sodium, mais on peut rappeler les résultats obtenus par Hérold et Saehr (53) pour la chaleur de formation des composés MC_8 à partir d'un excès de métal liquide :

$$\begin{array}{ll} \Delta H = - 8,32 \text{ Kcal/atg pour K} \\ = - 11,1 & \text{Rb} \\ = - 15,2 & \text{Cs} \end{array}$$

Nous admettons donc que la liaison est de même type lors de l'adsorption et de l'insertion. Ceci revient à dire que l'insertion est une forme particulière d'adsorption. Cette adsor-

tion est suffisamment énergétique pour entraîner l'écartement des feuillets graphitiques et s'étendre à leur surface.

Nous reviendrons, dans la conclusion (paragraphe 9), sur les conséquences énergétiques de cette conception.

Dès à présent, on peut noter que se trouvent théoriquement invalidés les critères électroniques parfois choisis pour caractériser l'insertion, tels que la variation de la résistivité électrique, de la susceptibilité magnétique ou de l'effet Hall des carbones.

Il demeure cependant que ces effets sont moins marqués lors de l'adsorption que de l'insertion, seule la première couche adsorbée perturbant la population électronique du carbone.

Rappelons à cet égard une expérience de Juza et coll (55): adsorbant du brome* sur un coke de saccharose, ils ont effectivement observé, en début de sorption, une diminution de la susceptibilité magnétique, tout comme lors d'une insertion.

5.7 - Application : évolution avec l'HTT de la texture des cokes durs

L'étude de la sorption du sodium par les carbones non graphitables paraît susceptible de fournir des données intéressantes sur l'évolution de la texture de ces carbones en fonction

* Les halogènes s'insèrent en tant qu'accepteurs. Nous sommes tentés de penser qu'ils conservent ce rôle lors de l'adsorption.

de leur HTT.

On remarque ainsi que pour les deux types de carbone étudiés, cokes de saccharose et carbones vitreux, il y a une décroissance nette avec l'HTT des surfaces recouvertes par le sodium, alors que les volumes poreux saturables varient peu.

L'épaisseur "moyenne" des pores, évaluée par la relation $e = 2 V/S$ (modèle type "boîte à lettres") passe pour le coke de saccharose de

$11 \text{ \AA}^{\circ}$ (HTT 1000°C) à $31 \text{ \AA}^{\circ}$ (HTT 2000°C)

et pour le carbone vitreux de

$14 \text{ \AA}^{\circ}$ (HTT 1000°C) à $39 \text{ \AA}^{\circ}$ (HTT 2000°C).

Ceci traduit vraisemblablement une diminution de la "rugosité" interne, ainsi que la disparition de certaines "cloisons" entre les pores.

5.8 - Le coke d'anthracite

L'étude a porté sur un échantillon d'anthracite du Vietnam, à faible taux de cendres (3 %), calciné 2 heures à 1600°C par la S.E.R.S.

L'allure des isothermes de sorption-désorption (figure 16) rappelle celle des autres carbones durs : forme sigmoïdale, hystérèse. L'interprétation B.E.T. de ces courbes conduirait à attribuer au coke d'anthracite une surface spécifique importante

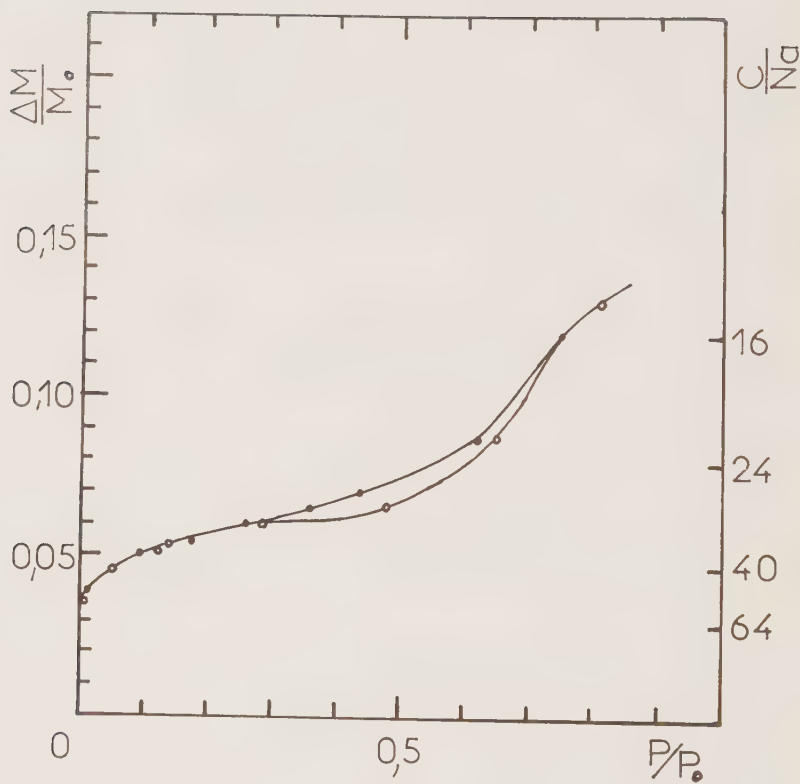


FIGURE 16

Isotherme 650°C de sorption du sodium - coke d'anthracite 1650°C

($250 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), associée à un volume microporeux relativement faible, ($0,18 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$).

Cependant le comportement de ce coke est moins simple que celui des vrais carbones durs : des phénomènes localisés d'insertion se manifestent.

Lorsque l'on expose au sodium une poudre de granulométrie assez grossière (0,5 à 1 mm), on s'aperçoit qu'une proportion non négligeable des grains acquiert une coloration mauve ou or.

- Les échantillons massifs ne subissent pas de dégradation importante, mais se fissurent localement. Ces fissurations s'aggravent d'ailleurs, sous l'effet de la pression de l'hydrogène, au contact de l'eau.

- l'examen radiocristallographique confirme la présence de produits d'insertion : des modifications, mal reproductibles, apparaissent sur les clichés Debye-Scherrer (figure 17), après exposition au sodium.

Il est difficile d'en proposer une interprétation générale précise. Dans certains cas (figure 17) le produit d'insertion semble correspondre au composé NaC_{64} .

Il découle de ceci que l'exploitation directe d'isothermes de sorption non corrigées conduit à surestimer la surface et la porosité des cokes d'anhracite.

La présence de phénomènes d'insertion ne surprend pas outre mesure : en effet l'anhracite n'est pas un véritable

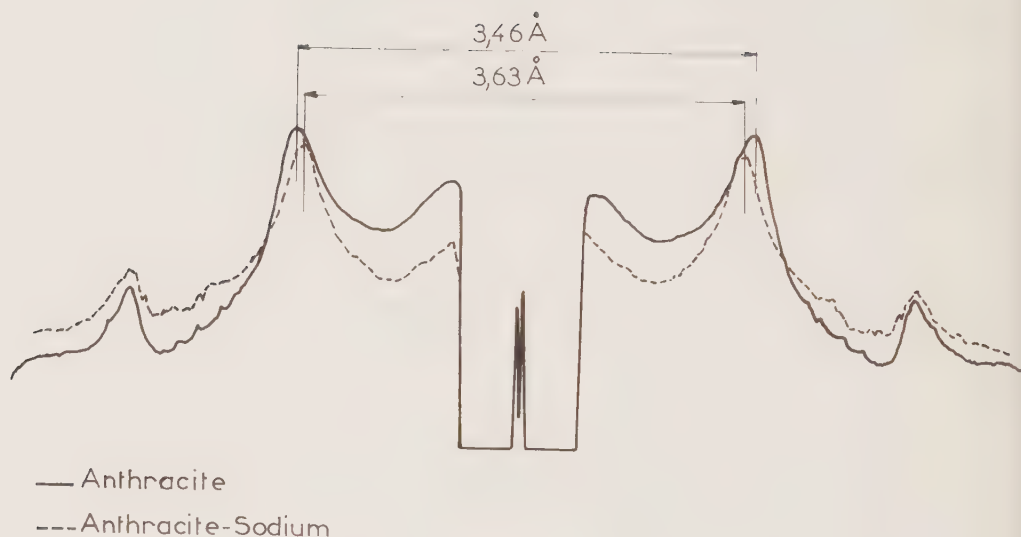


FIGURE 17

Insertion du sodium dans l'anhracite : comparaison des clichés de diffraction X Debye-Scherrer (représentation densitométrique) du coke avant et après traitement au sodium

carbone dur.

Bien que possédant, en dessous de 1800°C, tous les caractères de ce type de carbone (dureté, texture réticulée n'évoluant pas avec la température), il se graphite brutalement au-delà de 2000°C.

On peut penser que les réactions "localisées" d'insertion observées affectent les cristallites les plus "tendres" du minéral, cristallites qui constituent peut-être des germes de graphitisation.

5.9 - Annexe : calculs B.E.T.

La théorie B.E.T. montre que les isothermes d'adsorption présentées sous la forme

$$\frac{P/P_0}{\Delta M/M_0 (1 - P/P_0)} = f(P/P_0)$$

sont des droites ayant pour ordonnée à l'origine la valeur :

$$\frac{1}{C \Delta M_m/M_0}$$

et pour pente :

$$\frac{C - 1}{C \Delta M_m/M_0}$$

$\frac{\Delta M_m}{M_0}$ correspond à la formation d'une monocouche statistique.

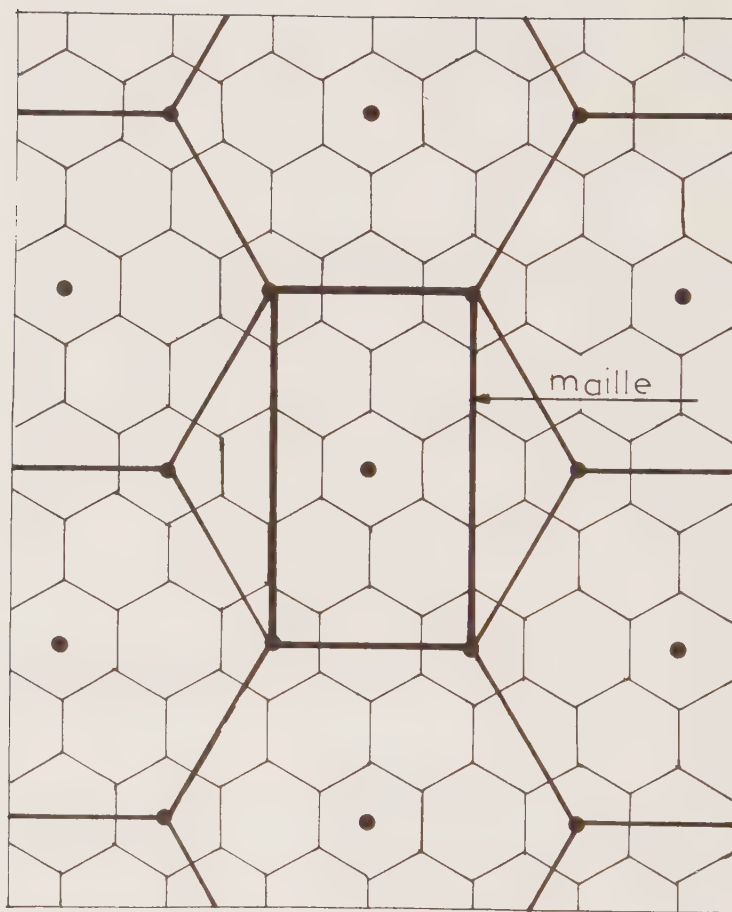


FIGURE 18

Disposition des atomes insérés suivant la structure octale
d'après "Les Carbones" (16)

C est un nombre relié (approximativement) à la chaleur excédentaire d'adsorption par $E_1 - E_L = RT \log C$ (52 p 806-814)

Les transformées B.E.T. ont été tracées (figure 15) pour les 5 échantillons de cokes durs.

On en a déduit, dans chaque cas, les valeurs de

$\frac{\Delta M_m}{M_o}$ et de $E_1 - E_L$ (tableau III).

A partir de $\frac{\Delta M_m}{M_o}$ (point "B"), il est nécessaire, pour calculer la surface S recouverte, de connaître l'encombrement σ de l'atome de sodium adsorbé.

Evaluation de σ (Na)

a - Le calcul classique d'Emmett, fondé sur l'hypothèse de l'empilement compact, conduit à attribuer au sodium les encombrements suivants :

$$\sigma_c (\text{\AA}^2) = 1,530 \left(\frac{M}{D}\right)^{2/3}$$

M = masse atomique
D = densité du liquide
à la température
considérée

$$\text{à } 600^\circ\text{C} : \sigma_c = 14,2 \text{ \AA}^2$$

$$\text{à } 800^\circ\text{C} : \sigma_c = 14,9 \text{ \AA}^2$$

b - L'ionisation partielle supposée (paragraphe 5.6) de la première couche adsorbée s'accorderait davantage d'une disposition épitaxiale du sodium par rapport aux hexagones graphitiques

du type de celle des composés d'insertion :

- dans la "structure octale" (NaC_{64} , KC_8 , etc...), un atome métallique correspond à 4 hexagones, soit :

$$\sigma_o = 21 \text{ \AA}^2 \text{ (figure 18)}$$

- dans la "structure hexale", un peu plus serrée ($\text{LiC}_6 - 44$) un atome correspond à 3 hexagones soit :

$$\sigma_h = 15,7 \text{ \AA}^2$$

c - Il nous est difficile de trancher entre ces différentes valeurs : la diffraction des électrons lents paraît seule susceptible de résoudre directement le problème.

Nous avons donc choisi, provisoirement, une valeur intermédiaire commode

$$\sigma (\text{Na}) = 19,2 \text{ \AA}^2$$

1 mg de sodium recouvre alors exactement 5 m^2 .

6. SORPTION DU SODIUM PAR LES CARBONES TENDRES

6.1 - Echantillons

Il s'agit d'un coke de pétrole traité pendant 2 heures par la S.E.R.S. aux températures HTT 1250, 1600, 2000 et 2400°C, ainsi que du coke d'anthracène obtenu par pyrolyse sous pression d'argon (20 Bars) à 450°C (échantillon du G.F.E.C.).

6.2 - Observations générales

Les essais préliminaires d'action du sodium ont montré que les cokes tendres de basse température (coke de pétrole HTT 1250°C en particulier) réagissaient facilement avec le métal. L'analyse thermique (paragraphe 3.5.) montre que la réaction au contact du liquide se produit aux environs de 300°C. On note que les morceaux de coke de pétrole, non liés, gonflent mais, contrairement aux éprouvettes de carbones agglomérés, ne se désagrègent pas. Nous n'avons par ailleurs pas observé les colorations habituelles des produits d'insertion : les cokes chargés en sodium sont noirs.

6.3 - Etude thermogravimétrique

Les isothermes de sorption-désorption de ces cokes (figure 19) diffèrent nettement par leur allure des isothermes des cokes durs.

Les courbes 600 et 800°C sont très voisines (figure 14). Elles se croisent aux basses pressions relatives, l'isotherme 800°C semble ensuite se placer au-dessus de l'isotherme 600°C : ceci indiquerait que la chaleur isostérique de sorption

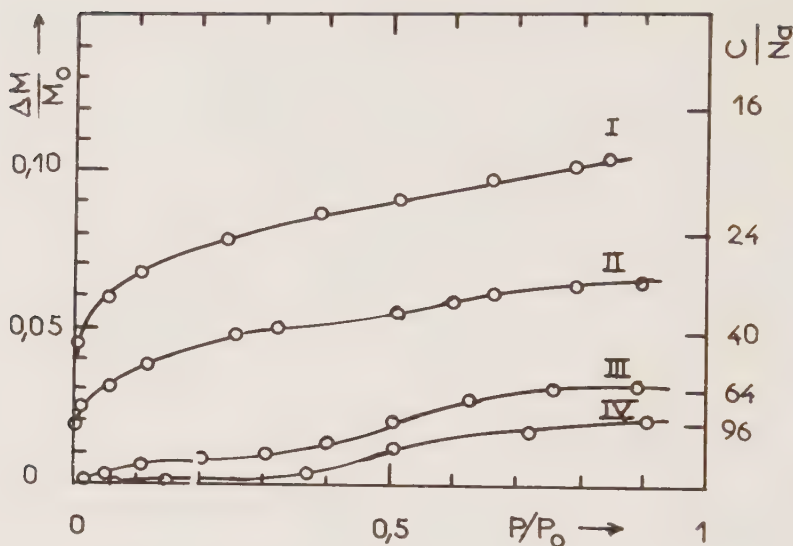


FIGURE 19

Isothermes 600°C de sorption du sodium - Cokes de pétrole

I - Coke 1250°C - II - Coke 1600°C - III - Coke 2000°C
IV - Coke 2400°C

devient légèrement inférieure à la chaleur de condensation du métal *.

Il s'avère par contre que les quantités de sodium sorbé dépendent largement de la température de traitement HTT du coke :

* Le phénomène est possible : il a, par exemple, été observé lors de l'adsorption d'argon sur du graphite recouvert de xénon (57). Cependant dans le cas de notre étude il est difficile d'exclure totalement l'éventualité d'erreurs systématiques, en particulier sur la pression P_0 , déterminée par les tables à partir de la température T_C (cf. 4.2.5.2).

la sorption est d'autant plus importante que l'HTT est basse.

Ainsi, la sorption la plus massive est observée dans le cas du coke d'anthracène 650°C : à la saturation, la quantité de sodium fixé correspond à la composition $\text{NaC}_{7,2}$ ($T_c = 600^\circ\text{C}$).

L'isotherme thermogravimétrique de ce coke, pyrolysé à 450°C, n'a pas pu être obtenue de façon satisfaisante, par suite d'importants dégagements de goudrons. Le coke a été dégazé in situ à 650°C, avant exposition, à 600°C, aux vapeurs de sodium dans l'appareil statique de préparation.

6.4 - Etude radiocristallographique

6.4.1 - Examen qualitatif des diffractogrammes

Les diffractogrammes des carbones tendres sont plus nets que ceux des carbones durs. Ces carbones se graphitent à mesure que croît l'HTT : l'organisation s'améliore, tandis que la distance interplanaire passe de 3,44 Å à 3,35₄ Å (cf. 2.1). Cette évolution est manifeste sur les diffractogrammes des cokes de pétrole 1250, 1600, 2000 et 2400°C (figure 20).

Les produits résultant de l'exposition aux vapeurs de sodium des cokes donnent des diffractogrammes sensiblement modifiés (figure 20 : produits traités à 600°C, sous une pression relative de sodium de 0,8).

Alors que les résultats obtenus avec les cokes peu graphités (HTT 1250 et 1600°C) sont parfaitement reproductibles, ceux obtenus avec les cokes graphités sont plus difficiles à con-

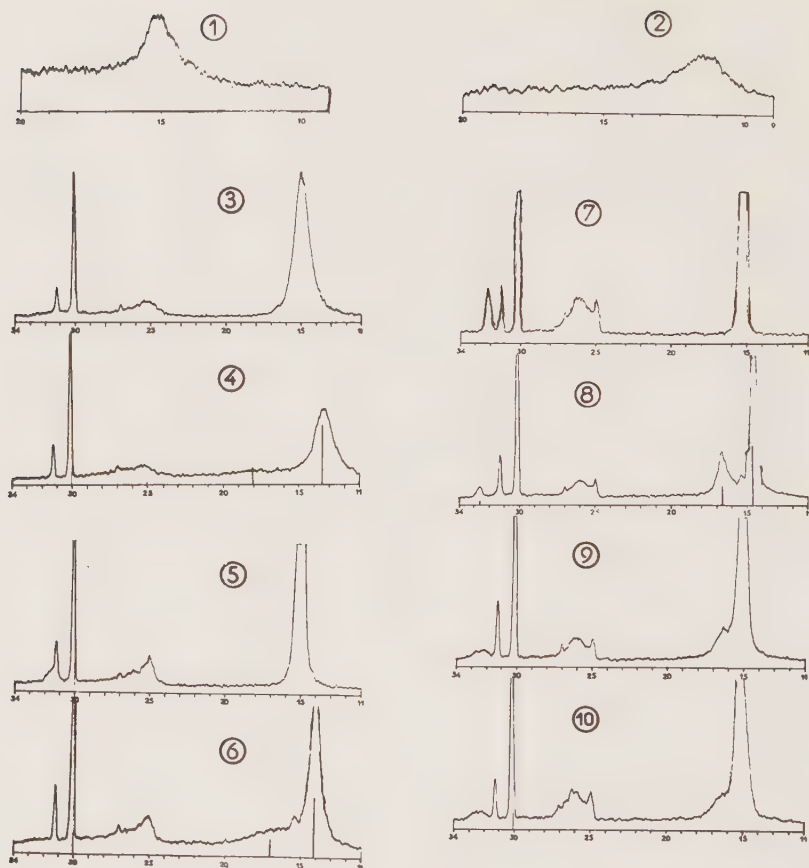


FIGURE 20

Diffractogrammes de R.X. des carbones tendres et de leurs composés d'insertion

- 1 - Coke d'anthracène 450°C (état initial)
- 2 - " " 650°C - sodium (C/Na = 7,2)
- 3 - Coke de pétrole 1250°C
- 4 - " " - sodium (C/Na = 20)
- 5 - Coke de pétrole 1600°C
- 6 - " " - sodium (C/Na = 46)
- 7 - Coke de pétrole 2000°C
- 8 - " " - sodium (C/Na = 72)
- 9 - " " - sodium (C/Na = 115)
- 10 - " " - sodium (C/Na = 130)

trôler : la présence d'impuretés semble alors jouer un rôle. Ce rôle devient déterminant dans le cas du graphite (paragraphe 7.2).

Les modifications observées sur les diffractogrammes sont symptomatiques de l'insertion : il y a, par rapport aux carbones primitifs, déplacement des réflexions (002) et (004), alors que les réflexions (hk0) sont inchangées.

Le déplacement des réflexions (001) est d'autant plus marqué, c'est-à-dire les produits d'insertion d'autant plus riches, que l'HTT du coke est basse : ceci correspond bien aux résultats thermogravimétriques.

L'interprétation de la structure des composés d'insertion se heurte à une double difficulté :

les produits d'insertion bien organisés, obtenus avec les cokes graphités, sont pauvres et mal reproductibles, tandis que les produits d'insertion riches et reproductibles n'apparaissent qu'avec des cokes mal graphités, ce qui rend les calculs incertains dans les deux cas.

La difficulté nous avait d'abord paru difficilement surmontable et nous avons renoncé à toute interprétation quantitative (59).

Nous nous sommes aperçu depuis que l'on pouvait interpréter de façon homogène l'ensemble des diffractogrammes en ne considérant que les seules réflexions (001) et en leur extrapolant les données fournies par Asher (11).

Si l'interprétation qui va être développée repose sur des assises fragiles, elle s'affirme ainsi par la cohérence des résultats auxquels elle conduit : ces résultats s'accordent en particulier avec l'interprétation des phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire.

6.4.2 - Calcul des réflexions 001 théoriques d'un composé modèle

On suppose que, conformément à un fait général, la couche de sodium inséré conserve une épaisseur constante Δi dans tous les composés, quel que soit leur stade* ou leur structure**.

Le paramètre c_n d'un composé du $n^{\text{ième}}$ stade s'écrit alors :

$$c_n = k (n i + \Delta i)$$

où k est un entier,

i , l'intervalle interplanaire du carbone
(3,35 Å pour le graphite)

Δi , l'épaisseur propre de la couche insérée.

Selon Asher, Δi est égal à 1,20 Å pour une couche de sodium

k s'introduit par suite des décalages "horizontaux" pouvant exister entre feuillets. On choisit ainsi :

* nombre de plans graphitiques séparant deux couches insérées

** configuration des couches insérées.

$\underline{k} = 2$ pour le graphite hexagonal

$\underline{k} = 3$ pour le graphite rhomboédrique

Ces décalages sont sans influence sur les réflexions (001). Nous attribuerons arbitrairement à $\underline{k}$ la valeur 2, de façon à conserver les notations d'Asher : il n'existera ainsi de réflexions (001) que pour les valeurs paires de 1.

Nous avons supposé, en première approximation, que Δi variait d'un carbone à un autre proportionnellement à l'intervalle interplanaire i , si bien que le paramètre $\underline{c'_n}$ d'un composé du $n^{\text{ième}}$ stade obtenu avec un coke non graphité se déduit de celui calculé pour le graphite par

$$c'_n (\text{coke}) = c_n (\text{graphite}) \times \frac{d'_{002} (\text{coke})}{3,35_4}$$

Les calculs classiques de radiocristallographie conduisent

- d'une part aux angles de Bragg θ des différentes réflexions (001) par :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad d (\text{distance réticulaire}) = \frac{c}{i}$$

λ = longueur d'onde de la radiation X

- d'autre part à l'intensité relative de chacune de ces réflexions. Dans ce calcul intervient la masse relative des plans de sodium et de carbone, qui dépend de la "structure" du composé d'insertion.

Tableau IV

Calcul des reflexions 001 pour les composés d'insertion du sodium
dans le graphite

Composé			Réflexions principales *			
NaC _x	stade	c (Å)	h k l	F ²	I/I ₀	d (Å)
NaC ₈	1	9,10	0 0 2	625	100	<u>4,55</u>
			0 0 4	865	29	4,27
NaC ₁₆	2	15,80	0 0 2	121	24	7,90
			0 0 4	2.100	100	<u>3,95</u>
			0 0 6	1.600	31	2,63
			0 0 8	930	9	1,975
NaC ₂₄	3	22,50	0 0 4	242	12	5,62
			0 0 6	4.750	100	<u>3,74</u>
			0 0 8	2.630	30	2,81
			0 0 10	855	6	2,34
			0 0 12	1.230	5	1,875
NaC ₃₂	4	29,20	0 0 4	142	7	7,30
			0 0 6	425	9	4,87
			0 0 8	8.250	100	<u>3,65</u>
			0 0 10	4.100	30	2,92
			0 0 12	1.100	5	2,43
			0 0 18	3.250	5	1,622
NaC ₄₀	5	35,90	0 0 4	102	5	8,98
			0 0 6	207	5	5,98
			0 0 8	830	10	4,49
			0 0 10	12.800	100	<u>3,59</u>
			0 0 12	5.900	31	2,99
			0 0 14	1.400	5	2,56
			0 0 22	5.250	6	1,631

Tableau IV (suite)

Composé			Réflexions principales *			
NaC _x	stade	c (Å)	h k l	F ²	I/I ₀	d (Å)
NaC ₄₈	6	42,60	0 0 10	750	6	4,26
			0 0 12	19.000	100	<u>3,55</u>
			0 0 14	5.100	19	3,04
			0 0 26	7.600	6	1,638
NaC ₆₄	8	56,00	0 0 14	8.091	8	4,00
			0 0 16	129.600	100	<u>3,50</u>
			0 0 18	51.840	31	<u>3,11</u>
			0 0 34	55.206	7	1,646
NaC ₉₆	12	82,80	0 0 22			3,76
			0 0 24		100	<u>3,45</u>
			0 0 26			<u>3,18</u>
			0 0 50			1,655
NaC ₁₂₈	16	109,60	0 0 30			3,66
			0 0 32		100	<u>3,43</u>
			0 0 34			<u>3,22</u>
			0 0 66			1,662

* Ne sont reportées que les réflexions telles que $I/I_0 > 5/100$ et $d < 9 \text{ Å}$.

Cokes tendres - Données cristallographiques - Insertion du sodium

* Compositions globales des produits ayant donné les diffractogrammes (d.) de la figure 20

** Valeur corrigée en fonction du paramètre c du coke (paragraphe 6.4.2).

Le composé de stade 8, NaC_{64} , décrit par Asher, est de structure "octale". On pourrait envisager, pour les composés de stades inférieurs une structure plus serrée, "hexale" par exemple, telle que celle rencontrée avec les composés d'insertion du lithium (44)*.

L'analyse chimique permettra d'exclure cette hypothèse (paragraphe 6.5). Les calculs ont donc été exécutés dans le cas de la structure octale. Les intensités sont obtenues en multipliant le carré F^2 du facteur de structure par les termes correctifs de Lorentz et de polarisation (61, p 135).

Les résultats de ces calculs figurent sur le tableau IV. On constate que les composés pauvres de stade supérieur à 8, sont difficilement discernables du graphite.

6.4.3 - Indexation des diffractogrammes

La comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les calculs théoriques conduit à proposer les identifications du tableau V : on reconnaît des composés du 1er, 3e, 5e et 8e stades, ainsi que de stades supérieurs moins nettement définis.

Ces composés apparaissent parfois mêlés à du graphite ou du carbone n'ayant pas réagi, responsable du pic à l'angle $15,4^\circ$ des diffractogrammes ($d \neq 3,37 \text{ \AA}$).

* La structure est parfois plus "serrée" pour les premiers stades que pour les suivants :

Ex. KC_8 , du 1er stade, a une structure octale

KC_{24} - 2e - , - - - - - duodécimale.

L'hypothèse récente de Robert-Picard, Oberlin et Méring (37) d'une structure décimale pour le 4e stade, nous paraît ainsi difficilement compatible avec les résultats d'Asher (11).

Nous attribuons cette présence de carbone, ainsi que le déficit de sodium dans la composition globale du produit, à la décomposition superficielle des composés lors du refroidissement du réacteur de préparation. L'extérieur du tube peut en effet être alors momentanément plus froid que la nacelle contenant les produits.

6.5 - Rétention superficielle du sodium

Les isothermes thermogravimétriques (figure 19) montrent qu'aux approches de la saturation le sodium est retenu en quantité supérieure à la teneur présumée du produit d'insertion dans l'hypothèse de la structure octale, qui correspondrait à NaC_8 pour le coke d'anthracène 650°C, NaC_{24} pour le coke de pétrole 1250°C : on observe pour ces produits les compositions $\text{NaC}_{7,2}$ et NaC_{20} .

On remarque aussi que les produits ne sont pas suffisamment riches pour que l'on puisse retenir une structure hexale.

Il est logique d'attribuer l'excédent de sorption à de la condensation capillaire et de supposer que celle-ci se produit de la même façon que dans les carbones durs : il s'avère effectivement que le volume excédentaire de sodium se rapproche, en ordre de grandeur, de la porosité présumée des échantillons (tableau VI). L'imprécision des résultats expérimentaux ne permet pas d'observer la formation de la monocouche d'adsorption à basse température : la surface réelle des coques de pétrole, qui doit être de l'ordre de la dizaine de m^2/g , est très inférieure à celle des coques durs.

6.6 - Discussion : Influence de l'HTT sur l'insertion du sodium

Le sodium s'insère d'autant moins bien dans les

Tableau VI

Cokes tendres - Données physiques

Sodium inséré et adsorbé à la saturation

Echantillons	Volumes spécifiques cm ³ /g			Sodium retenu à la saturation $\Delta M/M_0$ %		
	pycno	cristallo.	poreux fermé	Quantité totale	Partie insérée*	Partie condensée*
Coke de Pétrole 1250°C	0,465	0,450	0,015	11	8	3 soit 0,04 cm ³ /g
- 1600°C	0,459	0,449	0,010	6,5	4,8	1,7 - 0,02 -
- 2000°C	0,448	0,442	0,006	3	3	0 - 0,00 -

* Ordre de grandeur

carbones tendres que leur HTT est élevée, c'est-à-dire qu'ils sont mieux graphités.

Cette évolution s'accorde bien, à la limite, avec l'incapacité du sodium à s'insérer dans le graphite en l'absence de certaines impuretés (paragraphe 7.2).

On trouve une explication théorique au phénomène si l'on remarque que le brome se comporte de façon tout-à-fait symétrique: l'insertion de l'halogène est d'autant plus aisée dans un carbone que le taux de graphitisation est élevé (60).

Or, on sait que les halogènes sont accepteurs d'électrons vis-à-vis du graphite, tandis que les métaux alcalins sont donneurs.

Pour expliquer le comportement des carbones prégraphitiques vis-à-vis du brome, Méring et Maire (16, t I, p 148-159), ont admis un léger abaissement de leur niveau de Fermi par rapport au graphite.

Cette hypothèse explique tout aussi bien le comportement du sodium, et y trouve même une nette confirmation comme l'ont remarqué ses auteurs (36).

Tout en retenant cette théorie, on peut se demander si l'abaissement du niveau de Fermi est une propriété structurale intrinsèque des carbones prégraphitiques, ou bien s'il est lié à la présence d'hétéroatomes particuliers. Les hétéroatomes joueraient somme toute dans ce deuxième cas un rôle analogue aux "impuretés" qui favorisent l'insertion dans le graphite.

Pour essayer de répondre à cette question, nous avons traité par le chlore* une partie du coke de pétrole 1250°C, de façon à éliminer son hydrogène.

L'échantillon ainsi traité a sorbé le sodium de façon sensiblement identique à l'échantillon non traité. Ce résultat semble donc infirmer l'hypothèse d'un rôle de l'hydrogène dans l'abaissement du niveau de Fermi des carbones prégraphitiques.

Dans le même sens, on peut également signaler la sensibilisation au sodium provoquée chez les graphites par l'irradiation neutronique (40) : cette irradiation désorganise les graphites mais n'y introduit pas d'impuretés.

L'abaissement du niveau de Fermi semblerait donc constituer une propriété structurale intrinsèque des carbones prégraphitiques non liée à la présence d'hétéroatomes.

* traitement à 1250°C puis refroidissement sous balayage d'argon

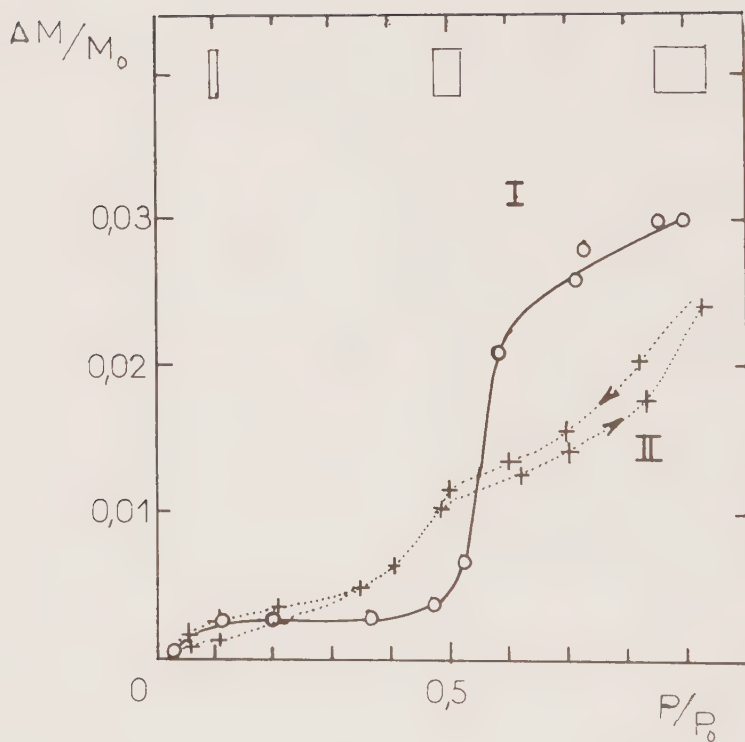


FIGURE 21

Isothermes 600°C de sorption du sodium

I - Graphite de Ceylan

II - Graphite artificiel

7. SORPTION DU SODIUM PAR LE GRAPHITE

7.1 - Echantillons

- Graphite naturel de Ceylan : l'échantillon a été traité par le Carbone Lorraine (sous chlore à 3000°C, et refroidi sous argon) de façon identique à l'échantillon du G.F.E.C.

- Graphite artificiel : il s'agit d'un échantillon du C.E.A., très pur à usages nucléaires. Taux de graphitisation $g = 0,9$.

7.2 - Observations générales

Il est apparu, dès les premiers essais d'orientation, que la réactivité du graphite vis-à-vis du sodium était très faible.

L'analyse enthalpique (paragraphe 3.5.2) aussi bien que les autres essais en tube de verre, conduisait à des résultats régulièrement négatifs. La situation n'évolua pas avec le perfectionnement de l'appareillage, qui nous permit d'opérer à température plus élevée.

Au cours des expériences, nous avons cependant remarqué que des composés d'insertion pauvres se formaient lorsque le sodium était accidentellement souillé : soit par suite d'une entrée d'air dans le réacteur, soit que le sodium, introduit à l'état brut, n'ait pas été suffisamment "dégazé".

Dans des conditions un peu semblables (sodium mal

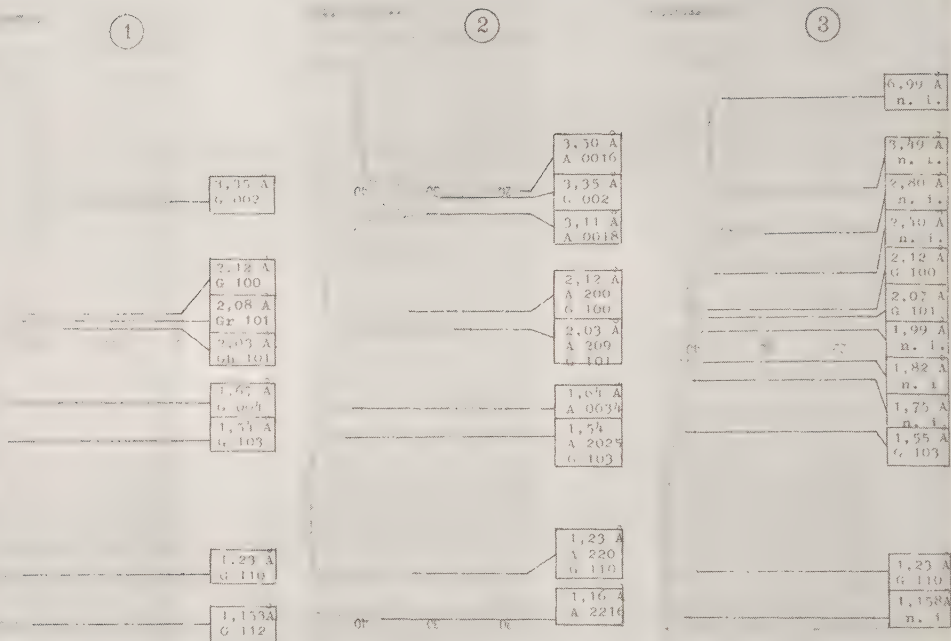


FIGURE 22

Insertion du sodium dans le graphite de Ceylan

Clichés Debye-Scherrer (représentation densitométrique)

- (1) : graphite état initial
 (2) : produit d'Asher NaC_{64}
 (3) : produit non identifié obtenu en présence d'hydrogène -
 composition globale NaC_{12}

A : composé d'Asher
 Gh : graphite hexagonal
 Gr : graphite rhomboédrique
 n.i : produit non identifié

distillé) une isotherme de sorption a été obtenue à la thermobalance, qui met en évidence la formation du composé NaC_{64} avec du graphite de Ceylan (figure 21, I).

Les clichés de diffraction de ces produits correspondent soit au composé d'Asher (figure 22) soit à d'autres composés plus pauvres du même type mêlés éventuellement à du graphite n'ayant pas réagi.

Il paraît néanmoins certain que :

Le sodium ne s'insère pas dans le graphite en deça d'une certaine concentration d'impuretés.

Nous avons cherché à préciser la nature et le rôle exact de ces "impuretés".

7.3.- Action de l'hydrogène

Parmi les impuretés accompagnant épisodiquement le sodium, l'hydrogène semble être l'élément pouvant le mieux transiter par la phase gazeuse, et jouer en conséquence un rôle actif vis-à-vis de l'insertion (cf. paragraphe 2.2.1).

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons procédé à une série d'expériences au cours desquelles nous introduisons de l'hydrogène dans le tube réacteur, sous une pression variant entre 30 et 600 Torr. L'opération avait lieu après les dégazages, à froid, avant la fermeture de l'obturateur à joint de sodium. Il était ainsi difficile de connaître, par la suite, la pression partielle effective de l'hydrogène au cours de la réaction.

Pour contrôler cette pression, une membrane semi-perméable en nickel (1,10 mm) a été pendant un certain temps montée sur le "piston" du réacteur, près de la nacelle, et reliée à un manomètre. Mais ce dispositif, très fragile, s'est rapidement détérioré.

En présence d'hydrogène, on observe effectivement, de façon quasi générale, l'insertion du sodium.

Dans la majorité des cas il se forme des composés pauvres ($C/Na > 50$) dont les clichés Debye-Scherrer correspondent aux composés "normaux" d'insertion de stade égal ou supérieur à 6 (Ex. figure 22, cliché 2). Les réflexions (001) de ces composés ont été calculées à propos des cokes tendres (paragraphe 6.4.2).

De façon exceptionnelle nous avons obtenu d'autres composés nettement plus riches (C/Na voisin de 12 ou 20). Ces composés n'étaient visiblement pas homogènes : certains grains étaient colorés en bleu, mauve ou violet, alors que les autres restaient noirs.

Les clichés de diffraction de ces produits (ex. figure 22, cliché 3) n'ont pas pu être interprétés ; il semble s'agir de composés ternaires "vrais" dans lesquels la couche solvatée de sodium aurait une épaisseur i différente de $1,20 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

On sait que de tels composés ternaires ont été obtenus par Rüdorff (25) en présence d'ammoniac ou d'amineset, plus récemment, par Bonnetain et coll. (31, 32, 33) puis par Ginderow et Setton (35) en présence d'autres solvants organiques.

L'apparition aléatoire de tels composés ne peut guère s'expliquer que par le rôle d'une deuxième impureté, accidentellement introduite : azote ou CO_2 par exemple.

On peut rappeler, à ce propos, que Recht, Wolten et Gilmartin (13) ont obtenu, en présence d'azote, des composés "anormaux" très riches de composition $\text{Na N}_{0,3}\text{C}_7$.

L'étude du rôle des impuretés dans le système sodium-graphite se révèle très complexe, et demande la mise au point de nouvelles techniques. Nous y avons renoncé dans le cadre de cette thèse ; la question est reprise actuellement au laboratoire par M. Berger.

7.4 - Discussion

La non-réactivité du sodium pur vis-à-vis du graphite s'inscrit bien dans le sens de l'évolution du comportement des carbones prégraphitiques au cours de leur graphitisation. On considère selon la théorie déjà esquissée (paragraphe 6.6) de Méring (36), que le niveau de Fermi du graphite est un peu trop élevé pour permettre l'insertion du sodium, donneur moins facilement ionisable que le potassium.

Par contre, un certain nombre d'impuretés, introduites avec le sodium, ou contenues dans le graphite, pourraient, par un effet de dopage, abaisser ce niveau et permettre l'insertion.

La présence aléatoire de telles impuretés expliquerait le caractère incertain des réactions.

Mme Robert-Picard, Oberlin et Mering (36) ont ainsi montré que l'introduction de bore dans le graphite, qui inhibe l'insertion du brome, favorise celle du sodium.

Nous pensons que le composé NaC_{64} d'Asher, ainsi que les autres composés du même type, dans lesquels la couche de sodium inséré possède une épaisseur voisine de $1,20 \text{ \AA}$, trouvent effectivement leur origine dans ce mécanisme.

On peut leur opposer les composés ternaires "vrais", pour lesquels l'encombrement du sodium, solvaté, est supérieur. Il est vraisemblable que la proportion de "tiers" éléments est plus grande dans ce dernier cas, et qu'elle suit une certaine stoechiométrie.

La théorie des "spacers" ou éléments écarteurs diélectriques développée par Hennig (12) correspond, nous semble-t-il, à cette classe de composés. C'est probablement parmi ceux-ci que se rangent les produits riches "exceptionnels" rencontrés dans cette étude.

7.5 - Adsorption et condensation capillaire

Les phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire paraissent affecter tous les types de carbone. Mais ces phénomènes, très sensibles chez les carbones microporeux, sont difficilement appréciables dans le cas du graphite naturel, qui ne possède qu'une faible porosité.

Ils se manifestent plus nettement dans les "graphites" artificiels agglomérés, où ils se superposent éventuellement à l'insertion.

L'isotherme avec hystérèse obtenue pour un graphite "nucléaire" (figure 21) traduit vraisemblablement un tel phénomène de condensation capillaire.

8. CONCLUSION

Deux méthodes ont été essentiellement utilisées pour l'étude des interactions du sodium et des carbones.

A l'aide d'un dispositif particulier de thermogravimétrie, les isothermes de sorption-désorption de la vapeur de sodium ont été précisées dans le domaine de température 600-800°C.

L'étude radiocristallographique a simultanément permis de distinguer deux types de sorption :

- L'INSERTION qui se caractérise au niveau des cristallites par l'expansion du réseau carboné selon son axe c. Elle se traduit à l'échelle macroscopique par un gonflement pouvant aller jusqu'à la désagrégation du carbone.

- L'ADSORPTION et la CONDENSATION CAPILLAIRE, phénomènes plus généraux qui ne perturbent pas de façon appréciable la structure des carbones.

Le comportement de chacune des trois classes de carbones peut schématiquement se résumer ainsi :

a - Le sodium ne s'insère pas dans les CARBONES DURS, non graphitables.

La sorption n'est accompagnée d'aucun effet mécanique sensible, bien que les quantités de métal sorbé soient très importantes.

L'interprétation proposée est que l'adsorption s'étend à une large fraction de la surface "interne" ordinairement inaccessible des carbones ; elle se trouve limitée à la saturation par le diamètres des pores (isotherme du type BET IV).

Il est ainsi possible de relier les quantités de métal fixé à la surface et à la porosité des échantillons.

b-Dans le cas des CARBONES TENDRES, non graphités ou en cours de graphitation, il a été mis en évidence des composés d'insertion d'autant plus riches que l'HTT est basse : des composés du 1er, 3e, 5e et 8e stades se forment ainsi respectivement avec les coques de HTT 650, 1250, 1600 et 2000°C.

Macroscopiquement, on note une dilatation sensible des carbones mais seuls les matériaux agglomérés non homogènes se désagrègent. Les phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire n'ont qu'une importance réduite, par suite de la porosité généralement faible de ces carbones.

c-Dans le cas des GRAPHITES bien cristallisés, l'insertion semble ne plus se produire qu'en présence d'impuretés. Parmi ces impuretés, mal définies, figure l'hydrogène. Il se forme alors généralement le composé d'Asher NaC_{64} . D'autres produits beaucoup plus riches, probablement des composés "ternaires vrais", ont été entrevus dans cette étude.

La difficulté croissante de l'insertion du sodium dans les carbones tendres lorsqu'on augmente leur HTT, s'explique bien par la théorie de Mme Robert-Picard, Oberlin et Mering (36, 37, 39), selon laquelle le niveau de Fermi des carbones non graphités est légèrement abaissé par rapport à celui du graphite.

On remarque en effet que le comportement du sodium, donneur, est symétrique de celui du brome, accepteur d'électrons dans les composés d'insertion.

La même théorie permet d'attribuer à un effet de dopage le rôle des impuretés favorisant l'insertion dans le graphite.

Les facultés d'insertion du sodium renseignent ainsi directement sur l'état électronique des carbones.

Jusqu'ici, les phénomènes d'insertion et d'adsorption ont été soigneusement opposés, l'insertion étant seule à provoquer une expansion de la structure cristalline des carbones.

Les deux phénomènes présentent cependant une grande parenté.

Tous deux ont pour origine la même affinité du sodium pour les surfaces carbonées graphitiques.

Nous pensons que dans les deux cas, la liaison a le même caractère ionique, correspondant au transfert d'électrons du sodium vers le carbone.

Nous sommes ainsi amenés à considérer l'insertion comme un cas d'adsorption qui possède la particularité de s'étendre aux feuillets graphitiques après avoir provoqué leur écartement.

Cette conception appelle une conséquence énergétique :

L'absence de travail d'écartement des feuillets lors de l'adsorption superficielle suggère que la formation de la monocouche doit précéder l'apparition des composés d'insertion.

Ceci semble vérifié dans le cas du césium : Milstead, Riedinger et Zumwalt (56) ont montré que la monocouche d'adsorption du métal est atteinte à de très faibles pressions relatives, de l'ordre de 10^{-7} , alors qu'il n'y a pas encore d'insertion.

On conçoit de même que l'insertion ne se produira pas si, par suite de l'existence d'une réticulation entre les feuillets, le travail d'écartement devient prohibitif : c'est le cas des carbones durs, non graphitables. L'adsorption multicouche suivie de condensation capillaire se manifeste seule au sein de ces carbones.

Les résultats expérimentaux exposés dans ce travail demandent à être précisés et complétés. Bien que les interprétations que nous en proposons ne constituent qu'une première approximation, elles permettent, nous semble-t-il, d'esquisser un tableau cohérent des processus d'interaction du sodium avec les carbones.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) K. FREDENHAGEN, C.CADENBACH Z. anorg. allg. Chem. 158 (1926) 249-65
- (2) K. FREDENHAGEN, H. SUCK Z. anorg. allg. Chem. 178 (1929) 353-65
- (3) A.I. BELYAYEV, M.B.RAPOPORT et L.I. FIRSANOVA Metallurgie des Aluminiums, vol.1, p 40, p 195 Verlag Technik, Berlin (1957)
- (4) J.J. VADLA Proc. 4th Conf. on Carbon, Pergamon Press, N.Y. (1960) 169-174
- (5) M.B. RAPOPORT, V.N. SAMOILENKO Tsvet. Metallg. n° 2 (1957) 44-51 Traduction S.E.R.S., sept. 1958
- (6) A.I. BELYAEV, L.A.FIRSANOVA Sbornik Nauk. Trudov. Tsvetnykh. Met. Zolota n° 25, (1955) 162-71 Traduction S.E.R.S. n° 72 R
- (7) M.K. VOIDILLO Trudy. Przheval'skogo Gosudarst. Pedag. Inst. n° 5 (1957) 3-14 Traduction S.E.R.S. n° 34 R
- (8) M.K. VOIDILLO, E.S. BELETSKII Trudy. Kirgisk. Sel'skokhoz, Inst. 3, n° 10 (1957) 209-16 Traduction S.E.R.S. n° 79 R
- (9) G. HENNIG Proc. 1st and 2nd Carbon Conf. (1955) 103-112 Pergamon Press N.Y.
- (10) R.C. ASHER et S.A.WILSON Nature, Lond. (1958) 181-409
- (11) R.C. ASHER J. Inorg. Nucl. Chem. 10 (1959) 238-49
- (12) M.L. DZURUS, G.R.HENNIG, G.L. MONTET Proc. 4th Conf. on Carbon, Pergamon Press N.Y. (1960) 165-168

- (13) H.L. RECHT, G.M. WOLTEN
et D.E. GILMARTIN J. Inorg. Nucl. Chem. 23 (1961)
275-278
- (14) W.C. SLEPPY Inorg. Chem. 5, n° 11 (1966)
2021-2023
- (15) N. PLATZER Thèse Ann. Chim. 51 (1960)
805-843
- (16) Les Carbones par le G.F.E.C. Masson Paris (1965)
- (17) E.W. GUERNSEY, M.S. SHERMAN J. Am. Chem. Soc. 47 (2) (1925) 1932
J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 140-146
- (18) G. TAMMANN, A. SWORYKIN Z. anorg. allg. Chem. 168 (1927)
218-220
- (19) L. HACKSPILL, E. SCHWARTZ Ann. Chim. 10, 13 (1930) 5-39
- (20) A. SCHLEEDE, M. WELLMANN Z. Phys. Chem. B 18, 1 (1932)
- (21) A. HEROLD C.R. 232 (1951) 1484-1485
- (22) A. HEROLD Bull. Soc. Chim. Fr. (1955)
999-1012
- (23) R.L. LOFTNESS, W.C. RUEBSAMEN Rapp. NAA. SR-126 (1951)
T.A. COULTAS
- (24) T.A. COULTAS, C. CYGAN Rapp. NAA. SR-258 (1953)
- (25) W. RÜDORFF, E. SCHULZE Z. anorg. allg. Chem. 282,
et O. RUBISCH 1-6 (1955) 232-40
- (26) CARTER, ROBERT L. Rapport NAA SR n° 3697 (1957)
(déclassé en 1967)
- (27) S.C. CARNIGLIA Rapp. US. AEC BNL 489 (1958)
159-67
- (28) J.J. GILL Rapp. NAA SR n° 6094 (1961)
- (29) L.R. KOVAC Rapp. APDA S 3530 (27.7.1962)
- (30) D.L. HENRY, K.T. MILLER Rapp. NAA SR 11.309 (1965)
J.D. STEARNS
- (31) C. STEIN, J. GOLE, C.R. 260 (1965) 4503-4505
L. BONNETAIN, J. POULENARD
- (32) C. STEIN, J. GOLE, Bull. Soc. Chim. (1966)
L. BONNETAIN 3166-3175
- (33) M. NOMINE, L. BONNETAIN C.R. C 264 (1967) 2084-2085
- (34) Nouveau Traité de Chimie Minérale, PASCAL, Masson-Paris
- (35) D. GINDEROW, R. SETTON C.R. C 266 (1968) 1515-1518
- (36) M.C. ROBERT-PICARD, C.R. C 266 (1968) 1043-1045
M. OBERLIN, J. MERING

- (37) M.C. ROBERT-PICARD, M.OBERLIN J. MERING C.R. C 267 (1968) 1794-1797
- (38) A. METROT et A. HEROLD J. Chim. Phys. n° spécial, (avril 1969) 71-79
- (39) M.C. ROBERT, M. OBERLIN J. Chim. Phys. n° spécial, (avril 1969) 80-82
- (40) J.E. BROCKLEHURST Carbon (Oxford) 6 (1968) 545-554
- (41) M. LETORT, S.PREGERMAIN, P. CHICHE, S. DURIF J. Chim. Phys. (1963) 787-841
- (42) J. WEBER, M. BASTICK Bull. Soc. Chim. (1968) 2702-2706
- (43) C.C. ADDISON, J.A.MANNING J. Chem. Soc. (1964) 4887-4900
- (44) M. BAGOUIN, D. GUERARD et A. HEROLD C.R. C 262 (1966) 557-559
- (45) M. KAXAHATA et P.L. WALKER Proc. 5 th Conf. Carbon, Pergamon Press N.Y. Vol. 2 (1963) 251-264
- (46) E.A. FLOOD et R.D. HEYDING Canad. J. Chem. 32 (1954) 660-682
- (47) J.R. DACEY et D.A. CADENHEAD Proc. 4 th Conf. Carbon, Pergamon Press N.Y. (1960) 9-15
- (48) B. PANEBIANCO et R. BACCHIEGA Metallurgica Italiana (Août 1960) 539-46
- (49) L. QUATERMAN et W. PRIMAK J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 806
- (50) B.E. WARREN Phys. Rev. 9 (1941) 693
- (51) R.E. FRANKLIN Acta cryst. 3 (1950) 107-111
- (52) Chimie Physique par G. EMSCHWILLER, P.U.F. (1951) II
- (53) A. HEROLD et D.SAEHR Bull. Soc. Chim. (1960) p 1039
" " " (1961) p 673
- (54) E.H. KENNARD Kinetic Theory of gases, McGraw-hill Book Company N.Y.(1938)
- (55) R. JUZA, H. LUBBE et L. HEINLEIN Z. anorg. Chem. 258 (1949) 105-120
- (56) C.I. MILSTEAD, A.B.RIEDINGER, L.R. ZUMWALT Carbon 4 (1966) 99-106
- (57) C.F. FRENZLOW et G.D. HALSEY J. Phys. Chem. 61 (1957) 1158
- (58) M. SITTIG Sodium, Manufacture properties and uses. Monog. ACS n° 133, Reinhold, N.Y. 1956

(59) A. METROT et A. HEROLD

C.R. C 264 (1967) 883-886

(60) F.M. ERNSBERGER

Rev. Sci. Instr. 24 (1953) 998

(61) A. GUINIER

Théorie et Technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris (1956).

(62) B. CARTON

Thèse de spécialité - Nancy - Sept . 1969.

NOM DE L'ETUDIANT : MÉTROT André

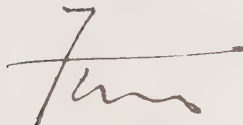
Nature de la thèse : Doctorat ès sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

NANCY, le 14 Septembre 1969

Le DOYEN :

A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a series of loops and a horizontal stroke at the end.

J. AUBRY

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

METHODES MODERNES D'ANALYSE ENTHALPIQUE

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 15 Novembre 1969
au Service de Documentation du
Laboratoire de Métallurgie et Chimie
du Solide associé au CNRS sous le n° 26
Parc de Saurupt NANCY

Dépôt légal n° 5 Faculté des Sciences, Editeur

4ème Trimestre 1969

